

**BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER CARBONYLKOMPLEXE  
MIT ZINN - ÜBERGANGSMETALL - BINDUNGEN**

von  
**Klaus Görting**  
aus  
**Bayreuth**

1976 № 342



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41546220\\_0010](https://archive.org/details/IA41546220_0010)

**BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER CARBONYLKOMPLEXE  
MIT ZINN - ÜBERGANGSMETALL - BINDUNGEN**

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen  
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur  
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

**Klaus Görting**

aus

**Bayreuth**

Als Dissertation genehmigt  
von den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen  
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juli 1976

Der Vorsitzende  
der Promotionskommission : Professor Dr. H. Remmert

1. Berichterstatter : Professor Dr. H. Behrens  
2. Berichterstatter : Professor Dr. J. Ellermann

Die vorliegende Arbeit wurde am  
Institut für Anorganische Chemie II  
der Friedrich-Alexander-Universität  
Erlangen-Nürnberg  
unter Leitung von  
Professor Dr. -Ing. Helmut Behrens  
ausgeführt

Ich danke Herrn Prof. Dr. H. Behrens für die vertrauensvolle  
Förderung meiner Arbeit,  
Herrn Prof. Dr. J. Ellermann und Herrn Dr. M. Moll für die  
Diskussion der Schwingungsspektren sowie Herrn Dr. P. Merbach  
für die Interpretation der Massenspektren.  
Für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse danke ich Herrn  
Prof. Dr. H. Burzlaff und Herrn Dr. F. Liehr.



# INHALTSVERZEICHNIS

Seite

## Allgemeiner Teil

|                                                                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Einleitung                                                                                                              | 1  |
| I) Darstellung und Eigenschaften neuer Dichloro-bis (carbonylmetallato)-zinn(IV) -Verbindungen                          | 9  |
| 1. Diskussion der Massenspektren                                                                                        | 14 |
| 2. Diskussion der Schwingungsspektren                                                                                   | 21 |
| II) Darstellung und Eigenschaften neuer Chloro-tris (carbonylmetallato)-zinn(IV) -Verbindungen                          | 33 |
| 1. Diskussion der Massenspektren                                                                                        | 39 |
| 2. Diskussion der Schwingungsspektren                                                                                   | 54 |
| 3. Kristallstruktur von<br>$\text{ClSn}[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2[\text{Co}(\text{CO})_4]$ | 70 |
| III) Vergleich von Sn-Übergangsmetall-Bindungsstärken<br>an Hand von FIR- und Massenspektren                            | 75 |

## Experimenteller Teil

|                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------|----|
| Arbeitsmethodik                                                                  | 81 |
| I) Darstellung der neuen Dichloro-bis (carbonylmetallato)-zinn(IV) -Verbindungen | 83 |
| II) Darstellung der neuen Chloro-tris (carbonylmetallato)-zinn(IV) -Verbindungen | 85 |

|                        |    |
|------------------------|----|
| <u>Zusammenfassung</u> | 89 |
|------------------------|----|



## ALLGEMEINER TEIL

### Einleitung

Chloro-(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Komplexe leiten sich formal vom  $\text{SnCl}_4$  durch Ersatz eines oder mehrerer Cl - Atome durch Carbonylmetallatreste ab.

Durch Chlorierung von  $\text{Ph}_3\text{SnM}(\text{CO})_5$  ( M = Mn, Re ), das gemäß,



(M = Mn, Re)

leicht zugänglich ist <sup>1, 2)</sup>, konnten schon vor längerer Zeit Verbindungen dargestellt werden, die nur eine Sn-Mn- bzw. Sn-Re-Bindung enthalten <sup>1, 2)</sup>:



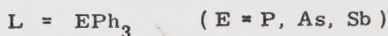
(M = Mn, Re)

Der Mangankomplex entsteht auch bei der Umsetzung von wasserfreiem  $\text{SnCl}_2$  mit  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ , die im Sinne einer Einschiebungsreaktion verläuft <sup>3)</sup>:



Trichloro-(pentacarbonylmanganato)-zinn(IV) reagiert mit schwachen  $\pi$ -Akzeptorliganden schon unter milden Bedingungen unter CO-Substitution,

- 
- 1) R.D. Gorsich, J. Amer. Chem. Soc. 84, 2486 (1962).
  - 2) K.N. Anisimov, V.N. Khandozkho, N.E. Kolobova und V.N. Nesmeyanov, Doklady Akad. Nauk SSSR 156, 383 (1964).
  - 3) H.P. Burkon und H. Behrens, unveröffentlichte Ergebnisse.

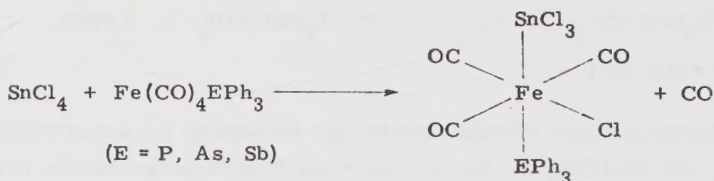


wobei den entstehenden Verbindungen an Hand ihrer IR-Spektren trans-Konfiguration zugeordnet wurde <sup>4)</sup>.

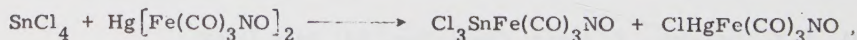
Komplexe mit einer Sn-Fe-Bindung entstehen bei der Reaktion von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  bzw.  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{EPh}_3$  ( $\text{E} = \text{P, As, Sb}$ ) mit  $\text{SnCl}_4$  unter Eliminierung von einem Mol  $\text{CO}$  <sup>5, 6)</sup>:



bzw.



Spektroskopische Befunde lassen darauf schließen, daß der Ligand in der substituierten Verbindung in trans-Position zur  $\text{SnCl}_3$ -Gruppierung steht <sup>6)</sup>. Bei der Umsetzung von  $\text{SnCl}_4$  mit  $\text{Hg}[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]_2$  erhielten M. Casey und A.R. Manning <sup>7)</sup> das äußerst instabile  $\text{Cl}_3\text{SnFe}(\text{CO})_3\text{NO}$ ,



4) S. Onaka und H. Sano, Bull. Chem. Soc. Jap. **48** (1975) 1, 258.

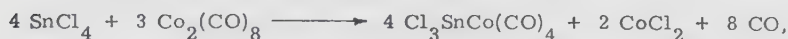
5) R. Kummer und W.A.G. Graham, Inorg. Chem. **7**, 1209 (1968).

6) T. Takano, Bull. Chem. Soc. Jap. **46** (1973) 2, 522.

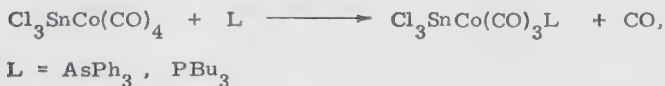
7) M. Casey und A.R. Manning, Chem. Commun. **1970**, 674.

das sich z. B. mit  $\text{PPh}_3$  leicht unter CO-Substitution in das wesentlich stabilere  $\text{Cl}_3\text{SnFe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3\text{NO}$  überführen läßt <sup>8)</sup>.

Beim Versuch, das zum  $\text{Cl}_3\text{SnFe}(\text{CO})_3\text{NO}$  isoelektronische  $\text{Cl}_3\text{SnCo}(\text{CO})_4$  aus  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$  im Molverhältnis 1 : 1 zu erhalten, stellten D. J. Patmore und W. A. G. Graham <sup>9)</sup> fest, daß hierbei ein Gemisch von Verbindungen entsteht, in denen mehr als ein Cl - Atom durch die  $\text{Co}(\text{CO})_4^-$  Gruppe ersetzt ist. Dagegen führt die Umsetzung von  $\text{SnCl}_4$  mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  gemäß,



ausschließlich zum  $\text{Cl}_3\text{SnCo}(\text{CO})_4$ , das nur in festem Zustand stabil ist und sich in polaren Lösungsmitteln sehr schnell zersetzt (Halbwertszeit in THF : 1/2 Stunde) <sup>10)</sup>. Auch in diesem Falle sind die substituierten Derivate, die man entweder gemäß,



oder gemäß,



erhalten kann <sup>10, 11, 12)</sup>, wesentlich stabiler.

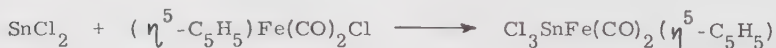
- 8) M. Casey und A. R. Manning, J. Chem. Soc. (A) 1971, 256.
- 9) D. J. Patmore und W. A. G. Graham, Inorg. Chem. 7, 771 (1968).
- 10) K. Ogino und T. L. Brown, Inorg. Chem. 10, 517 (1971).
- 11) S. A. Bird, J. D. Donaldson, A. F. LeC. Holding, S. Cenini und B. Ratcliff, Inorg. Chim. Acta 8, 149 (1974).
- 12) P. Hackett und A. R. Manning, J. Chem. Soc. Dalton 1974, 2257.

Trichloro-(cyclopentadienylcarbonylmetallato)-zinn(IV - Verbindungen

mit Metallen der VI. Nebengruppe entstehen bei der Reaktion von  $\text{SnCl}_2$  mit den dimeren Cyclopentadienylcarbonylmetall - Komplexen

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3]_2$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) im Molverhältnis 10:1 unter Lichtausschluß<sup>13)</sup>. Obwohl der Mechanismus dieser Umsetzungen nicht restlos geklärt ist, wird angenommen, daß sich zunächst unter Disproportionierung des  $\text{SnCl}_2$  Zinn(IV)-chlorid bildet, das dann mit  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3]_2$  zu  $\text{Cl}_3\text{Sn M}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  und  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3\text{Cl}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) reagiert. In die Metall-Chlor-Bindung des  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3\text{Cl}$  wird dann das überschüssige  $\text{SnCl}_2$  insertiert, was ebenfalls zur Bildung von  $\text{Cl}_3\text{Sn M}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  führt.

Auf die gleiche Weise konnten P. Hackett und A.R. Manning<sup>14)</sup> auch  $\text{Cl}_3\text{SnFe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  darstellen, das schon früher von F. Bonati und G. Wilkinson<sup>15)</sup> durch Insertierung von  $\text{SnCl}_2$  in die Fe-Cl-Bindung des  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$  erhalten wurde:



Während die Umsetzung von  $\text{SnCl}_4$  mit dem monomeren  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$  unter Eliminierung von CO verläuft<sup>16)</sup>,

$\text{SnCl}_4 + (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2 \longrightarrow \text{Cl}_3\text{SnCo}(\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl} + \text{CO}$ ,  
reagiert das dimere  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{CO})]_2$  im Sinne der Gleichung<sup>17)</sup>:

13) P. Hackett und A.R. Manning, J. Chem. Soc. Dalton, 1972, 2434.

14) P. Hackett und A.R. Manning, J. Chem. Soc. Dalton, 1972, 1487.

15) F. Bonati und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (A), 1964, 179.

16) R. Kummer und W.A.G. Graham, Inorg. Chem. 7, 523 (1968).

17) R.C. Edmonson, E. Eisner, M.J. Newlands und L.K. Thompson, J. Organometal. Chem. 35, 119 (1972).



Dichloro-bis(carbonylmetallato)-zinn(IV) - Verbindungen sind präparativ besonders leicht durch Insertierungsreaktionen zugänglich, bei denen sich  $\text{SnCl}_2$  mit seinem freien Elektronenpaar in die Metall-Metall-Bindung von zweikernigen Metallcarbonylen einschleibt. So führt die Umsetzung von  $\text{SnCl}_2$  mit  $\text{M}_2(\text{CO})_{10}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ) bei erhöhter Temperatur im Bombenrohr<sup>18)</sup> oder bei Bestrahlung mit UV-Licht<sup>19)</sup> gemäß,



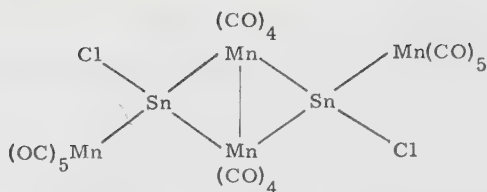
zu Komplexen, die sich vom  $\text{SnCl}_4$  durch Ersatz von zwei Cl-Atomen durch  $\text{M}(\text{CO})_5$ -Gruppen ableiten.

Wird die Reaktion bei höherer Temperatur in Schlenkrohren durchgeführt, die während der Umsetzung mehrmals druckentlastet werden, so entsteht unter CO-Eliminierung und Bildung von  $\text{MnCl}_2$  ein Cluster der Zusammensetzung  $\text{Cl}_2\text{Sn}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$ , der folgende Struktur besitzt<sup>20)</sup>:

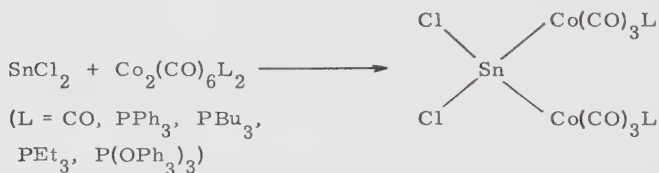
18) J. Hoyano, D.J. Patmore und W.A.G. Graham, Inorg. Nucl. Chem. Letters 4, 201 (1968).

19) A.N. Nesmeyanov, K.N. Anisimov, N.E. Kolobova und V.N. Khandozhko, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 9, 1950 (1969).

20) H.J. Haupt, unveröffentlichte Ergebnisse.



Unter milderen Bedingungen verlaufen die Einschleibungsreaktionen von  $\text{SnCl}_2$  in  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  <sup>21)</sup> oder  $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{L}_2$  ( $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PBu}_3, \text{PEt}_3, \text{P(OPh}_3)_3$ ) <sup>22, 23)</sup> unter Ausbildung von Co-Sn-Co-Bindungen:



In ähnlicher Weise reagiert  $\text{SnCl}_2$  mit  $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{DP}]_2$  ( $\text{DP} = 1,2$ -Bis(diphenylphosphin)-äthan  $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PPh}_2$ ) <sup>24)</sup>. Bemerkenswerterweise lassen sich diese Komplexe auch durch Totalsynthese erhalten, wenn man feinverteiltes Co mit  $\text{SnCl}_2$  unter hohem CO-Druck (200 bar) und  $200^\circ\text{C}$  zur Umsetzung bringt <sup>23)</sup>. Die entsprechenden substituierten Derivate entstehen, wenn als weiterer Reaktionspartner ein Ligand, z. B.  $\text{PEt}_3$ , eingesetzt wird.

Mehrere Arbeitskreise übertrugen solche Insertierungsreaktionen auch auf die Cyclopentadienylcarbonyl-Komplexe der VI. Nebengruppe sowie

- 
- 21) D.J. Patmore und W.A.G. Graham, Inorg. Chem. 5, 1405 (1966).  
 22) F. Bonati, S. Cenini, D. Morelli und R. Ugo, Inorg. Nucl. Chem. Letters 1, 107 (1965).  
 23) R. Hüller und H. Behrens, unveröffentlichte Ergebnisse.  
 24) J. Ellermann und N. Gcheeb, Z. Naturforsch. 30b, 566 (1975).

des Eisens und Nickels 13, 15, 21).



(n = 1 : M = Ni; n = 2 : M = Fe; n = 3 : M = Cr, Mo, W)

Chloro-tris(carbonylmetallato)-zinn(IV) - Verbindungen sind bisher nur in sehr geringer Zahl bekannt. J. A. J. Thompson und W. A. G. Graham <sup>25)</sup> gelang die Darstellung von  $\text{ClSn}[\text{M}(\text{CO})_5]_3$  durch Umsetzung von  $\text{SnCl}_4$  mit  $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_5]$  (M = Mn, Re) im Molverhältnis 1 : 4. Führt man die Reaktion im Molverhältnis 1 : 3 durch, so erhält man ein Gemisch von Komplexen, in denen zwei oder drei Cl-Atome durch  $\text{M}(\text{CO})_5$ -Gruppen ersetzt sind.

$\text{ClSn}[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]_3$  isolierten W. Hieber und H. Beutner <sup>26)</sup> bei der Umsetzung von  $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$  mit  $\text{K}[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]$ . Die dazu isoelektronische Kobaltverbindung  $\text{ClSn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$  entsteht gemäß <sup>27)</sup>:



Ähnliche Komplexe, in denen drei gleiche Cyclopentadienylcarbonylmetallatreste mit Metallen der VI. Nebengruppe oder des Fe an das Sn gebunden sind, konnten V. N. Nesmeyanov et al. <sup>28)</sup> sowie P. Hackett und A. R. Manning <sup>14)</sup> auf den folgenden Wegen darstellen:

25) J. A. J. Thompson und W. A. G. Graham, Inorg. Chem. **7**, 1365 (1967).

26) W. Hieber und H. Beutner, Z. Anorg. Allg. Chem. **320**, 101 (1963).

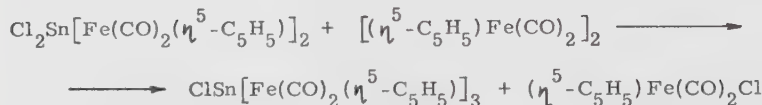
27) D. J. Patmore und W. A. G. Graham, Inorg. Chem. **5**, 2222 (1966).

28) K. N. Anisimov, V. N. Khandozhko, N. E. Kolobova und V. N. Nesmeyanov, Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim. **6**, 1395 (1967).



(M = Mo, W)

und



Während  $\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_4$  nicht bekannt ist, existiert ein entsprechender Eisenkomplex der Zusammensetzung  $\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_4]_4$ , in dem das Fe tetraedrisch von vier  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppen umgeben ist, was durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden konnte<sup>29,30</sup>. Ebenfalls vier Sn-Fe-Bindungen enthält das von W. Hieber und H. Beutner<sup>26)</sup> synthetisierte  $\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]_4$ . Im Gegensatz zu dieser äußerst stabilen Verbindung zerfällt sich das aus  $\text{SnCl}_4$  mit überschüssigem  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  entstehende  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  relativ rasch<sup>9)</sup>. Erst vor kurzer Zeit gelang es J. P. Collman, J. K. Hoyano und D. W. Murphy<sup>31)</sup> gemäß,



einen Komplex darzustellen, in dem zwei verschiedene Übergangsmetalle an das Sn gebunden sind.

29) J. D. Cotton, S. A. R. Knox, J. Paul und F. A. G. Stone, J. Chem. Soc. (A) 1967, 264.

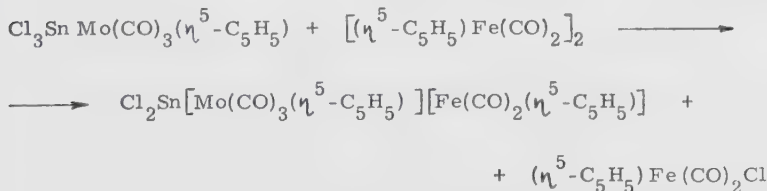
30) P. F. Lindley und P. Woodward, J. Chem. Soc. (A) 1967, 382.

31) J. P. Collman, J. K. Hoyano und D. W. Murphy, J. Amer. Chem. Soc. 95, 3424 (1973).

I. Darstellung und Eigenschaften neuer Dichloro-bis(carbonylmetallato)-zinn(IV) - Verbindungen

Dichloro-bis(carbonylmetallato)-zinn(IV)- Verbindungen mit zwei verschiedenen Übergangsmetallen sind bisher kaum bekannt. Ausgehend vom  $\text{Ph}_2\text{ClSnMn}(\text{CO})_5$  erhielten Nesmeyanov et al. <sup>32)</sup> mit  $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$  bzw.  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) die Diphenylkomplexe  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{Re}(\text{CO})_5]$  und  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{M}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ , die sich mit  $\text{HCl}$  in die entsprechenden Dichlorokomplexe  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{Re}(\text{CO})_5]$  und  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{M}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) überführen lassen.

Einen weiteren Weg zur Darstellung von Dichloro-bis-(carbonylmetallato)-zinn(IV)- Verbindungen mit verschiedenen Übergangsmetallen haben P. Hackett und A. R. Manning <sup>12, 13)</sup> beschrieben, indem sie  $\text{Cl}_3\text{Sn M}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) bzw.  $\text{Cl}_3\text{SnFe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  oder den dimeren Cyclopentadienylcarbonyl-Komplexen des  $\text{Mo}$  und  $\text{Fe}$  umsetzten, z. B. gemäß:



Wie eigene Versuche zeigten, ist es nicht möglich, Dichloro-bis(carbonyl-

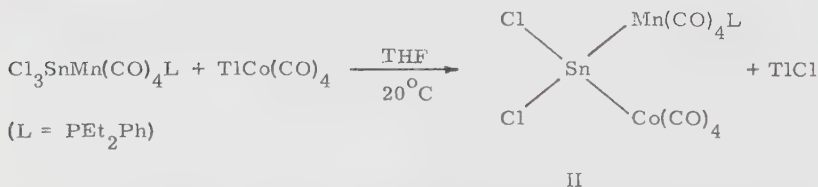
- 32) K. N. Aninsimov, N. E. Kolobova, A. N. Nesmeyanov und M. Ya. Zakharova, Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim. 6, 1122 (1965).

metallato)-zinn(IV)-Komplexe mit verschiedenen Übergangsmetallen aus  $\text{Cl}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$  bzw.  $\text{Cl}_3\text{SnFe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  und  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$  bzw.  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  in THF darzustellen, da hierbei Verbindungsgemische entstehen. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß NaCl in dem genannten Solvens eine nicht unerhebliche Löslichkeit besitzt.

Setzt man dagegen  $\text{Cl}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$  bzw.  $\text{Cl}_3\text{SnMn}(\text{CO})_4\text{PEt}_2\text{Ph}$  mit  $\text{TlCo}(\text{CO})_4$ <sup>33)</sup> im Molverhältnis 1:1 um, so bilden sich die analysenreinen Dichloro-Komplexe I bzw. II in hohen Ausbeuten:



und



Der unterschiedliche Reaktionsablauf mit  $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$  und  $\text{TlCo}(\text{CO})_4$ , das nach Untersuchungen von D.P. Schuöller, W.R. Robinson und W.F. Edgell<sup>34)</sup> NaCl-Struktur besitzt und in Lösung in Form von Ionenpaaren vorliegt, beruht darauf, daß TlCl in THF schwerlöslich ist. Hierdurch werden Gleichgewichtsreaktionen ausgeschlossen. Der Einsatz von Tl(I)-carbonylmetallaten ( $\text{TlCr}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ <sup>35)</sup>,

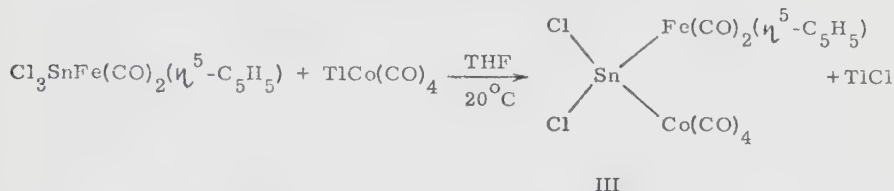
33) S.E. Pedersen, W.R. Robinson und D.P. Schuöller, J. Organometal. Chem. **43**, C 44 (1972).

34) D.P. Schuöller, W.R. Robinson und W.F. Edgell, Inorg. Chem. **13**, 153 (1974).

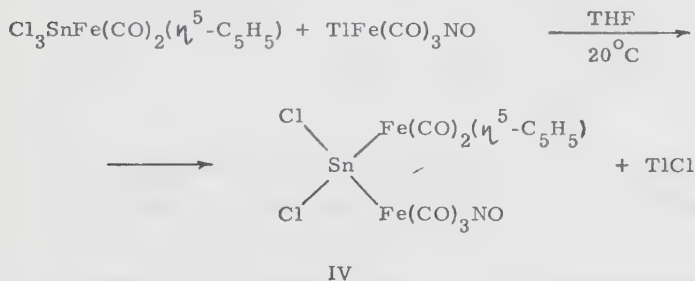
35) Il. Behrens, J. Ellermann, P. Merbach und P. Weps, Z. Naturforsch. **29B**, 469 (1974).

$\text{TiFe}(\text{CO})_3\text{NO}$  <sup>36)</sup>,  $\text{TiFe}(\text{CO})_4\text{CN}$  <sup>36)</sup>,  $\text{TiCo}(\text{CO})_4$  <sup>33)</sup>) ermöglicht somit die gezielte Synthese von Dichloro-bis(carbonylm Metallato)-zinn(IV) und Chloro-tris(carbonylm Metallato)-zinn(IV) - Verbindungen.

Die Umsetzung von  $\text{Cl}_3\text{SnFe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  mit  $\text{TiCo}(\text{CO})_4$  im Molverhältnis 1:1 führt zu dem von P. Hackett und A. R. Manning <sup>12)</sup> aus  $\text{Cl}_3\text{SnFe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  und  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  dargestellten III:



Das dazu isoelektronische IV entsteht bei der Reaktion von  $\text{Cl}_3\text{SnFe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  mit  $\text{TiFe}(\text{CO})_3\text{NO}$ :

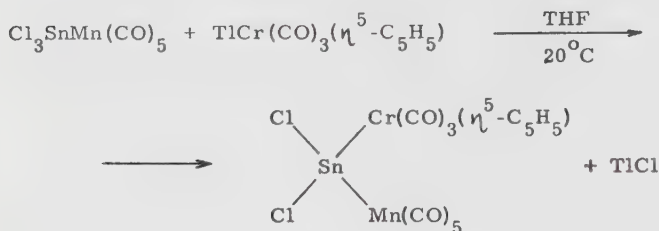


Aus  $\text{Cl}_3\text{SnFe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  und  $\text{TiFe}(\text{CO})_4\text{CN}$  im Molverhältnis 1:1 erhält man  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)][\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CN}]$  (V), in dem, wie später dargelegt wird, der  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CN}$ -Rest vermutlich nicht über das Fe, sondern über den Stickstoff der CN-Gruppe an das zentrale Sn-Atom koordiniert ist.

---

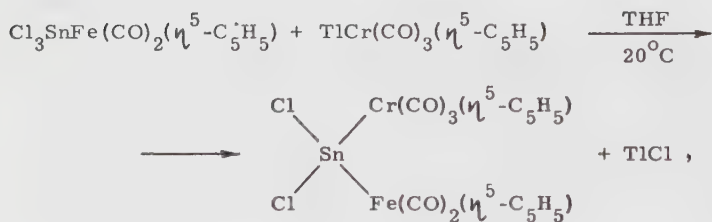
36) S. E. Pedersen und W. R. Robinson, Inorg. Chem. 14, 2365 (1975).

Im Gegensatz zu den bisher genannten Komplexen sind die mit  $\text{TiCr}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  gemäß,



VI

und



VII

dargestellten Chromderivate VI und VII in Lösung lichtempfindlich.

VII bildet sich nach Untersuchungen von P. Hackett und A.R. Manning<sup>13)</sup> auch aus  $\text{Cl}_3\text{SnCr}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ . Ein Vergleich der Infrarotspektren im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich zeigt jedoch, daß diese Verbindung nicht mit dem aus  $\text{Cl}_3\text{SnFe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  und  $\text{TiCr}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  erhaltenen Komplex identisch ist.

Die neuen, gelb bis orange gefärbten, im Festzustand stabilen Dichlorobis(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Verbindungen, die in Tab.1 zusammengefaßt sind, werden an Hand ihrer Analysen, relativen Molekülmassen sowie ihrer Massen- und Schwingungsspektren eindeutig charakterisiert.

Tab. 1 : Neue Dichloro-bis(carbonylmetallato)-zinn(IV)-  
Verbindungen ( L =  $\text{PEt}_2\text{Ph}$  ; Cp =  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  ).

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>I</p> $\begin{array}{ccc} \text{Cl} & & \text{Mn(CO)}_5 \\ & \diagdown & / \\ & \text{Sn} & \\ & / & \diagdown \\ \text{Cl} & & \text{Co(CO)}_4 \end{array}$<br><p>II</p> $\begin{array}{ccc} \text{Cl} & & \text{Mn(CO)}_4\text{L} \\ & \diagdown & / \\ & \text{Sn} & \\ & / & \diagdown \\ \text{Cl} & & \text{Co(CO)}_4 \end{array}$<br><p>III</p> $\begin{array}{ccc} \text{Cl} & & \text{Fe(CO)}_2\text{Cp} \\ & \diagdown & / \\ & \text{Sn} & \\ & / & \diagdown \\ \text{Cl} & & \text{Co(CO)}_4 \end{array}$<br><p>IV</p> $\begin{array}{ccc} \text{Cl} & & \text{Fe(CO)}_2\text{Cp} \\ & \diagdown & / \\ & \text{Sn} & \\ & / & \diagdown \\ \text{Cl} & & \text{Fe(CO)}_3\text{NO} \end{array}$ | <p>V</p> $\begin{array}{ccc} \text{Cl} & & \text{Fe(CO)}_2\text{Cp} \\ & \diagdown & / \\ & \text{Sn} & \\ & / & \diagdown \\ \text{Cl} & & \text{NCFe(CO)}_4 \end{array}$<br><p>VI</p> $\begin{array}{ccc} \text{Cl} & & \text{Cr(CO)}_3\text{Cp} \\ & \diagdown & / \\ & \text{Sn} & \\ & / & \diagdown \\ \text{Cl} & & \text{Mn(CO)}_5 \end{array}$<br><p>VII</p> $\begin{array}{ccc} \text{Cl} & & \text{Cr(CO)}_3\text{Cp} \\ & \diagdown & / \\ & \text{Sn} & \\ & / & \diagdown \\ \text{Cl} & & \text{Fe(CO)}_2\text{Cp} \end{array}$ |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

1. Diskussion der Massenspektren der neuen Dichloro-bis(carbonylmetallato)-zinn(IV) - Verbindungen ( Tab. 2 - 6 )

Mit Ausnahme von  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)][\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CN}]$  (V), das nicht unzersetzt verdampfbar ist, sind alle in Tab. 1 zusammengefaßten Verbindungen aufgrund ihrer 70 eV-Massenspektren einwandfrei identifizierbar. Während bei den Komplexen  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)][\text{Mn}(\text{CO})_5]$  (VI) ( Tab. 6 ) und  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)][\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$  (VII) die entsprechenden Moleküllionen registriert werden können, tritt in allen anderen Fällen das gegenüber  $\text{M}^+$  um ein CO-Molekül ärmere Fragment als massenhöchstes Ion auf. Hierbei wird folgerichtig angenommen, daß bei den Verbindungen  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{Co}(\text{CO})_4]$  (I),  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PET}_2\text{Ph}][\text{Co}(\text{CO})_4]$  (II) und  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)][\text{Co}(\text{CO})_4]$  (III) ( Tab. 2-4 ) die CO-Eliminierung an der  $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppierung einsetzt. Beim  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)][\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]$  (IV) ( Tab. 5 ) dürfte dagegen der erste abgespaltene CO-Ligand aus der  $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}$ -Gruppe stammen.

Die vollständige, sukzessive Decarbonylierung der  $\text{M}^+$ - bzw.  $[\text{M-CO}]^+$ -Ionen stellt nicht nur den vorherrschenden Abbauprozess dar, vielmehr dient sie auch der weitgehenden Identifizierung der genannten Verbindungen. Speziell im Falle der beiden Komplexe II ( Tab. 3 ) und IV ( Tab. 5 ) wird die gegenüber CO erschwerte Eliminierung von  $\text{PET}_2\text{Ph}$  und NO deutlich, da beide Liganden erst aus CO-freien Bruchstücken abgespalten werden. Die Fragmentierung des Phosphinliganden wird nicht beobachtet, solange er noch komplex gebunden ist.

Gegenüber der charakteristischen CO-Eliminierung tritt die primäre Abspaltung von Cl zu den entsprechenden Monochlorfragmenten weitestgehend in den Hintergrund. Dies gilt vor allem auch für die sich daran anschließende Decarbonylierung, wobei die zu erwartenden Fragmente entweder teilweise fehlen oder nur sehr intensitätsschwach auftreten. Trotz-

dem gewinnt das Auftreten dieser Ionen vor allen Dingen bei den Verbindungen an Bedeutung, deren Molekülionen nicht registriert werden können, da die durch primäre Abspaltung von Cl entstehenden Fragmente noch alle ursprünglich in den Molekülen vorhandenen CO-Gruppen enthalten.

Bei den beiden Komplexen VI und VII ist die Abspaltung der Carbonylmetallatgruppe  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  aus dem jeweiligen Molekülion von Interesse.

Wie aus den folgenden Tabellen hervorgeht, beschränkt sich das Fragmentierungsverhalten der vermessenen Dichloro-bis(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Verbindungen offensichtlich nicht auf die einfachen, zu erwartenden Abbauprozesse, vielmehr treten sehr viele Ionen auf, die auf zusätzliche thermische Einflüsse im Probeniegel und in der Ionenquelle, sowie auf intramolekulare Umlagerungsreaktionen hinweisen. Aufgrund des völligen Fehlens von metastabilen Übergängen wird auf die Erstellung von Fragmentierungsschemata verzichtet. Für die Verbindung VII, die durch ihr Molekülion identifiziert wird, wird keine Ionentabelle erstellt, da das Spektrum zu wenig charakteristische Fragmente aufweist.

Tab. 2: Massenspektrum von  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_1[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  (I)

| Ion                                       | m/e | rel. Intens. in % | Ion                                 | m/e | rel. Intens. in % |
|-------------------------------------------|-----|-------------------|-------------------------------------|-----|-------------------|
| $\text{Cl}_2\text{SnMnCo}(\text{CO})_8^+$ | 528 | 18,4              | $\text{SnCo}(\text{CO})^+$          | 207 | 4,8               |
| $\text{ClSnMnCo}(\text{CO})_9^+$          | 521 | 3,7               | $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Cl}^+$ | 202 | < 1               |
| $\text{Cl}_2\text{SnMnCo}(\text{CO})_7^+$ | 500 | 31,9              | $\text{MnCo}(\text{CO})_3^+$        | 198 | 1,6               |
| $\text{Cl}_2\text{SnMnCo}(\text{CO})_6^+$ | 472 | 24,1              | $\text{Mn}(\text{CO})_5^+$          | 195 | 1,6               |
| $\text{Cl}_2\text{SnMnCo}(\text{CO})_5^+$ | 444 | < 1               | $\text{SnCo}^+$                     | 179 | 71,3              |
| $\text{ClSnMnCo}(\text{CO})_6^+$          | 437 | < 1               | $\text{SnMn}^+$                     | 175 | 16,4              |
| $\text{Cl}_2\text{SnMnCo}(\text{CO})_4^+$ | 416 | 24,1              | $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Cl}^+$ | 174 | < 1               |
| $\text{Cl}_2\text{SnMnCo}(\text{CO})_3^+$ | 388 | 28,8              | $\text{Co}(\text{CO})_4^+$          | 171 | < 1               |
| $\text{Cl}_2\text{SnMnCo}(\text{CO})_2^+$ | 360 | 18,9              | $\text{Mn}(\text{CO})_4^+$          | 167 | < 1               |
| $\text{ClSnMnCo}(\text{CO})_3^+$          | 353 | 2,9               | $\text{SnCl}^+$                     | 155 | 12,3              |
| $\text{Cl}_2\text{SnMnCo}(\text{CO})^+$   | 332 | 44,3              | $\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cl}^+$ | 146 | 4,1               |
| $\text{ClSnMnCo}(\text{CO})_2^+$          | 325 | 2,0               | $\text{Co}(\text{CO})_3^+$          | 143 | 3,5               |
| $\text{SnMn}(\text{CO})_5^+$              | 315 | 2,5               | $\text{MnCo}(\text{CO})^+$          | 142 | 2,1               |
| $\text{Cl}_2\text{SnMnCo}^+$              | 304 | 45,1              | $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$          | 139 | 3,4               |
| $\text{ClSnMnCo}(\text{CO})^+$            | 297 | 5,7               | $\text{Sn}^+$                       | 120 | 15,6              |
| $\text{SnMn}(\text{CO})_4^+$              | 287 | 8,1               | $\text{Mn}(\text{CO})\text{Cl}^+$   | 118 | 5,7               |
| $\text{Cl}_2\text{SnCo}(\text{CO})^+$     | 277 | 18,4              | $\text{Co}(\text{CO})_2^+$          | 115 | 18,0              |
| $\text{ClSnMnCo}^+$                       | 269 | 12,5              | $\text{MnCo}^+$                     | 114 | 13,0              |
| $\text{SnCo}(\text{CO})_3^+$              | 263 | 34,7              | $\text{Mn}(\text{CO})_2^+$          | 111 | 6,4               |
| $\text{MnCo}(\text{CO})_5^+$              | 254 | 1,2               | $\text{CoCl}^+$                     | 94  | 1,6               |
| $\text{Cl}_2\text{SnCo}^+$                | 249 | 4,9               | $\text{MnCl}^+$                     | 90  | 8,2               |
| $\text{Cl}_2\text{SnMn}^+$                | 245 | 3,1               | $\text{Co}(\text{CO})^+$            | 87  | 41,0              |
| $\text{SnCo}(\text{CO})_2^+$              | 235 | 24,9              | $\text{Mn}(\text{CO})^+$            | 83  | 16,4              |
| $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}^+$       | 230 | 3,9               | $\text{CoC}^+$                      | 71  | 2,1               |
| $\text{MnCo}(\text{CO})_4^+$              | 226 | 1,5               | $\text{MnC}^+$                      | 67  | 2,4               |
| $\text{ClSnCo}^+$                         | 214 | 9,1               | $\text{Co}^+$                       | 59  | 46,7              |
| $\text{ClSnMn}^+$                         | 210 | 7,4               | $\text{Mn}^+$                       | 55  | 100,0             |

Tab. 3 : Massenspektrum von  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{L}][\text{Co}(\text{CO})_4]$

(L =  $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ ) (II)

| Ion                                               | m/e | rel. Intens. in % | Ion                                  | m/e | rel. Intens. in % |
|---------------------------------------------------|-----|-------------------|--------------------------------------|-----|-------------------|
| $\text{Cl}_2\text{SnMnCo}(\text{CO})_7\text{L}^+$ | 666 | 4, 3              | $\text{CoMn}(\text{CO})_4\text{L}^+$ | 392 | 8, 5              |
| $\text{ClSnMnCo}(\text{CO})_8\text{L}^+$          | 659 | 1, 2              | $\text{SnCo}(\text{CO})\text{L}^+$   | 373 | 46, 4             |
| $\text{Cl}_2\text{SnMnCo}(\text{CO})_6\text{L}^+$ | 638 | 1, 7              | $\text{CoMn}(\text{CO})_3\text{L}^+$ | 364 | 15, 3             |
| $\text{Cl}_2\text{SnMnCo}(\text{CO})_5\text{L}^+$ | 610 | 10, 7             | $\text{SnCoL}^+$                     | 345 | 12, 5             |
| $\text{ClSnMnCo}(\text{CO})_6\text{L}^+$          | 603 | < 1               | $\text{CoMn}(\text{CO})_2\text{L}^+$ | 336 | 3, 5              |
| $\text{Cl}_2\text{SnMnCo}(\text{CO})_4\text{L}^+$ | 582 | 17, 8             | $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{L}^+$   | 333 | 11, 7             |
| $\text{ClSnMnCo}(\text{CO})_5\text{L}^+$          | 575 | < 1               | $\text{CoMn}(\text{CO})\text{L}^+$   | 308 | 22, 1             |
| $\text{Cl}_2\text{SnMnCo}(\text{CO})_3\text{L}^+$ | 554 | 7, 1              | $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{L}^+$   | 305 | 12, 1             |
| $\text{ClSnMnCo}(\text{CO})_4\text{L}^+$          | 547 | < 1               | $\text{CoMnL}^+$                     | 280 | 1, 0              |
| $\text{Cl}_2\text{SnMnCo}(\text{CO})_2\text{L}^+$ | 526 | 3, 2              | $\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}^+$   | 277 | 11, 7             |
| $\text{ClSnMnCo}(\text{CO})_3\text{L}^+$          | 519 | < 1               | $\text{MnLCl}^+$                     | 256 | 39, 2             |
| $\text{Cl}_2\text{SnMnCo}(\text{CO})\text{L}^+$   | 498 | 3, 5              | $\text{Mn}(\text{CO})\text{L}^+$     | 249 | 5, 3              |
| $\text{ClSnMnCo}(\text{CO})_2\text{L}^+$          | 491 | < 1               | $\text{MnL}^+$                       | 221 | 32, 1             |
| $\text{Cl}_2\text{SnMnCoL}^+$                     | 470 | < 1               | $\text{SnCo}^+$                      | 179 | 7, 1              |
| $\text{ClSnMnCo}(\text{CO})\text{L}^+$            | 463 | < 1               | $\text{SnMn}^+$                      | 175 | 3, 0              |
| $\text{SnMn}(\text{CO})_4\text{L}^+$              | 453 | 1, 5              | $\text{L}^+$                         | 166 | 250, 0            |
| $\text{ClSnMnCoL}^+$                              | 435 | < 1               | $\text{Co}(\text{CO})_3^+$           | 143 | 7, 1              |
| $\text{SnCo}(\text{CO})_3\text{L}^+$              | 429 | < 1               | $\text{Sn}^+$                        | 120 | 10, 7             |
| $\text{SnMn}(\text{CO})_3\text{L}^+$              | 425 | 5, 2              | $\text{Co}(\text{CO})_2^+$           | 115 | 14, 2             |
| $\text{CoMn}(\text{CO})_5\text{L}^+$              | 420 | 16, 7             | $\text{Co}(\text{CO})^+$             | 87  | 17, 8             |
| $\text{SnCo}(\text{CO})_2\text{L}^+$              | 401 | 11, 4             | $\text{Co}^+$                        | 59  | 75, 0             |
| $\text{SnMn}(\text{CO})_2\text{L}^+$              | 397 | 2, 0              | $\text{Mn}^+$                        | 55  | 100, 0            |

Tab. 4 : Massenspektrum von  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}][\text{Co}(\text{CO})_4]$

(Cp =  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ ) (III)

| Ion <sup>x)</sup>                           | m/e | rel. Intens. in % | Ion                          | m/e | rel. Intens. in % |
|---------------------------------------------|-----|-------------------|------------------------------|-----|-------------------|
| $\text{Cl}_2\text{SnFeCpCo}(\text{CO})_5^+$ | 510 | 1, 2              | $\text{FeCp}(\text{CO})_2^+$ | 177 | 11, 8             |
| $\text{Cl}_2\text{SnFeCpCo}(\text{CO})_4^+$ | 482 | 1, 2              | $\text{SnCl}^+$              | 155 | 10, 3             |
| $\text{Cl}_2\text{SnFeCpCo}(\text{CO})_3^+$ | 454 | 3, 3              | $\text{FeCp}(\text{CO})^+$   | 149 | 11, 2             |
| $\text{Cl}_2\text{SnFeCpCo}(\text{CO})_2^+$ | 426 | 2, 4              | $\text{Co}(\text{CO})_3^+$   | 143 | 1, 5              |
| $\text{Cl}_2\text{SnFeCpCo}(\text{CO})^+$   | 398 | 1, 0              | $\text{CoCp}^+$              | 124 | 3, 6              |
| $\text{Cl}_2\text{SnFeCpCo}^+$              | 370 | 3, 0              | $\text{FeCp}^+$              | 121 | 75, 4             |
| $\text{Co}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_2^+$     | 304 | 2, 1              | $\text{Sn}^+$                | 120 | 10, 9             |
| $\text{SnFeCp}(\text{CO})_2^+$              | 297 | 7, 5              | $\text{Co}(\text{CO})_2^+$   | 115 | 5, 4              |
| $\text{Co}_2\text{Cp}_2(\text{CO})^+$       | 276 | 2, 7              | $\text{FeC}_3\text{H}_3^+$   | 95  | 24, 2             |
| $\text{SnCoCp}(\text{CO})^+$                | 272 | 1, 5              | $\text{FeC}_3\text{H}_2^+$   | 94  | 14, 5             |
| $\text{SnFeCp}(\text{CO})^+$                | 269 | 1, 5              | $\text{FeC}_3\text{H}^+$     | 93  | 7, 5              |
| $\text{Co}_2\text{Cp}_2^+$                  | 248 | 2, 4              | $\text{Co}(\text{CO})^+$     | 87  | 13, 0             |
| $\text{SnCoCp}^+$                           | 244 | 2, 4              | $\text{Cp}^+$                | 65  | 9, 3              |
| $\text{ClSnCp}^+$                           | 220 | 1, 2              | $\text{Co}^+$                | 59  | 10, 0             |
| $\text{Cl}_2\text{Sn}^+$                    | 190 | 1, 8              | $\text{Fe}^+$                | 56  | 100, 0            |
| $\text{SnCp}^+$                             | 185 | 20, 0             |                              |     |                   |

x) Die Ionen  $\text{ClSnFeCpCo}(\text{CO})_x^+$  (x = 6-0) treten mit kaum meßbaren Intensitäten auf.

Tab. 5: Massenspektrum von  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}][\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]$  (IV)

| Ion                                                         | m/e | rel. Intens. in % | Ion                                 | m/e | rel. Intens. in % |
|-------------------------------------------------------------|-----|-------------------|-------------------------------------|-----|-------------------|
| $\text{Cl}_2\text{SnFe}_2\text{Cp}(\text{CO})_4\text{NO}^+$ | 509 | 8,2               | $\text{FeCp}_2^+$                   | 186 | 14,1              |
| $\text{ClSnFe}_2\text{Cp}(\text{CO})_5\text{NO}^+$          | 502 | 1,4               | $\text{SnCp}^+$                     | 185 | 100,0             |
| $\text{Cl}_2\text{SnFe}_2\text{Cp}(\text{CO})_3\text{NO}^+$ | 481 | 2,3               | $\text{FeCp}(\text{CO})_2^+$        | 177 | 19,7              |
| $\text{Cl}_2\text{SnFe}_2\text{Cp}(\text{CO})_2\text{NO}^+$ | 453 | 17,9              | $\text{SnFe}^+$                     | 176 | 7,9               |
| $\text{Cl}_2\text{SnFe}_2\text{Cp}(\text{CO})\text{NO}^+$   | 425 | 11,7              | $\text{FeCpCl}^+$                   | 156 | 6,1               |
| $\text{Cl}_2\text{SnFe}_2\text{CpNO}^+$                     | 397 | 6,7               | $\text{SnCl}^+$                     | 155 | 20,0              |
| $\text{Cl}_2\text{SnCpFe}_2^+$                              | 367 | 3,8               | $\text{FeCp}(\text{CO})^+$          | 149 | 15,8              |
| $\text{ClSnFeCp}(\text{CO})^+$                              | 304 | 2,0               | $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NO}^+$ | 142 | 4,1               |
| $\text{SnFeCp}(\text{CO})_2^+$                              | 297 | 47,0              | $\text{FeCp}^+$                     | 121 | 78,8              |
| $\text{ClSnFeCp}^+$                                         | 276 | 5,0               | $\text{Sn}^+$                       | 120 | 24,7              |
| $\text{SnFeCp}(\text{CO})^+$                                | 269 | 24,7              | $\text{Fe}(\text{CO})\text{NO}^+$   | 114 | 2,6               |
| $\text{SnFeCp}^+$                                           | 241 | 12,0              | $\text{Fe}(\text{CO})_2^+$          | 112 | 5,8               |
| $\text{SnCpCl}^+$                                           | 220 | 5,5               | $\text{FeCl}^+$                     | 91  | 7,3               |
| $\text{FeCp}(\text{CO})_2\text{Cl}^+$                       | 212 | 2,6               | $\text{FeNO}^+$                     | 86  | 3,6               |
| $\text{ClSnFe}^+$                                           | 211 | 5,5               | $\text{Fe}(\text{CO})^+$            | 84  | 36,4              |

Tab. 6 : Massenspektrum von  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2[\text{Mn}(\text{CO})_5]^+$  (VI)

| Ion                                         | m/e | rel. Intens. in % | Ion                                   | m/e | rel. Intens. in % |
|---------------------------------------------|-----|-------------------|---------------------------------------|-----|-------------------|
| $\text{Cl}_2\text{SnCrCpMn}(\text{CO})_8^+$ | 586 | < 1               | $\text{Cl}_2\text{SnMn}(\text{CO})^+$ | 273 | < 1               |
| $\text{Cl}_2\text{SnCrCpMn}(\text{CO})_7^+$ | 558 | < 1               | $\text{SnCrCp}(\text{CO})^+$          | 265 | < 1               |
| $\text{ClSnCrCpMn}(\text{CO})_8^+$          | 551 | < 1               | $\text{Cl}_2\text{SnMn}^+$            | 245 | < 1               |
| $\text{Cl}_2\text{SnCrCpMn}(\text{CO})_5^+$ | 502 | < 1               | $\text{SnCrCp}^+$                     | 237 | < 1               |
| $\text{Cl}_2\text{SnCrCpMn}(\text{CO})_4^+$ | 474 | < 1               | $\text{CrCp}(\text{CO})_3^+$          | 201 | 6, 2              |
| $\text{ClSnCrCpMn}(\text{CO})_6^+$          | 467 | < 1               | $\text{Mn}(\text{CO})_5^+$            | 195 | 1, 8              |
| $\text{Cl}_2\text{SnCrCpMn}(\text{CO})_3^+$ | 446 | < 1               | $\text{SnCp}^+$                       | 185 | 13, 5             |
| $\text{Cl}_2\text{SnCrCpMn}(\text{CO})_2^+$ | 418 | < 1               | $\text{CrCp}(\text{CO})_2^+$          | 173 | 11, 8             |
| $\text{Cl}_2\text{SnCrCpMn}(\text{CO})^+$   | 390 | < 1               | $\text{Mn}(\text{CO})_4^+$            | 167 | 1, 8              |
| $\text{Cl}_2\text{SnMn}(\text{CO})_5^+$     | 385 | 1, 9              | $\text{SnCl}^+$                       | 155 | 3, 5              |
| $\text{Cl}_2\text{SnCrCpMn}^+$              | 362 | 1, 8              | $\text{CrCp}(\text{CO})^+$            | 145 | 16, 2             |
| $\text{Cl}_2\text{SnMn}(\text{CO})_4^+$     | 357 | < 1               | $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$            | 139 | 1, 7              |
| $\text{ClSnCrCpMn}(\text{CO})^+$            | 355 | < 1               | $\text{CrCp}^+$                       | 117 | 71, 2             |
| $\text{Cl}_2\text{SnMn}(\text{CO})_3^+$     | 329 | < 1               | $\text{Mn}(\text{CO})_2^+$            | 111 | 2, 8              |
| $\text{ClSnCrCpMn}^+$                       | 327 | < 1               | $\text{MnCl}^+$                       | 90  | 7, 1              |
| $\text{SnCr}(\text{CO})_3\text{Cp}^+$       | 321 | < 1               | $\text{Mn}(\text{CO})^+$              | 83  | 9, 0              |
| $\text{Cl}_2\text{SnCrCp}^+$                | 307 | < 1               | $\text{CrCl}^+$                       | 77  | 3, 0              |
| $\text{Cl}_2\text{SnMn}(\text{CO})_2^+$     | 301 | < 1               | $\text{Mn}^+$                         | 55  | 61, 2             |
| $\text{SnCrCp}(\text{CO})_2^+$              | 293 | 1, 4              | $\text{Cr}^+$                         | 52  | 100, 0            |

## 2. Diskussion der Schwingungsspektren der neuen Dichloro-bis (carbonylmetallato)-zinn (IV)-Verbindungen ( Tab. 8-14 )

Die Schwingungsspektren der neuen Dichloro-bis(carbonylmetallato)-zinn (IV)-Verbindungen sind im Bereich der  $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungen durch eine Vielzahl von Banden charakterisiert. Dies resultiert aus der Kombination zweier Carbonylmetallatreste, deren Molekülsymmetrie und  $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungen in Tab. 7 zusammengefaßt sind.

Tab. 7 : Lokale Symmetrie und  $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungen der an das Sn gebundenen Carbonylmetallatreste.  
( Cp =  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ ; L =  $\text{PEt}_2\text{Ph}$ ).

|                           | Lokale Symmetrie | $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungen |                                       |
|---------------------------|------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
|                           |                  | IR-aktiv                             | Raman-aktiv                           |
| Sn-Mn(CO) <sub>5</sub>    | C <sub>4v</sub>  | 2 A <sub>1</sub> + E                 | 2 A <sub>1</sub> + B <sub>1</sub> + E |
| Sn-Mn(CO) <sub>4</sub> L  | C <sub>4v</sub>  | A <sub>1</sub> + E                   | A <sub>1</sub> + E + B <sub>1</sub>   |
| Sn-Co(CO) <sub>4</sub>    | C <sub>3v</sub>  | 2 A <sub>1</sub> + E                 | 2 A <sub>1</sub> + E                  |
| Sn-Fe(CO) <sub>3</sub> NO | C <sub>3v</sub>  | A <sub>1</sub> + E                   | A <sub>1</sub> + E                    |
|                           | C <sub>s</sub>   | 2 A' + A''                           | 2 A' + A''                            |
| Sn-NCFe(CO) <sub>4</sub>  | C <sub>3v</sub>  | 2 A <sub>1</sub> + E                 | 2 A <sub>1</sub> + E                  |
| Sn-Cr(CO) <sub>3</sub> Cp | C <sub>s</sub>   | 2 A' + A''                           | 2 A' + A''                            |
| Sn-Fe(CO) <sub>2</sub> Cp | C <sub>s</sub>   | A' + A''                             | A' + A''                              |

Bei allen Dichloro-bis(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Verbindungen dürfen demnach bei Anwendung der Methode der lokalen Symmetrie höchstens soviele  $\nu(\text{CO})$ -Banden auftreten, wie sich aus der Summe der  $\nu(\text{CO})$ -

Schwingungen der einzelnen Carbonylmetallatreste ergibt. Tatsächlich beobachtet man in den Lösungsspektren meist weniger, in den KBr-Festkörperspektren aufgrund von Festkörpereffekten dagegen mehr  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen als zu erwarten sind.

Eine Zuordnung der Banden wäre selbst unter der Annahme, daß keine Kopplungen zwischen den beiden Carbonylmetallatresten auftreten, nur mit Hilfe einer genauen Schwingungsanalyse möglich, da die  $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungen der verschiedenen Carbonylmetallatreste sämtlich in einem sehr engen Frequenzbereich absorbieren. Darüber hinaus zeigt der Vergleich der IR- und Raman-Spektren, etwa beim  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{L}][\text{Co}(\text{CO})_4]$  ( $\text{L} = \text{PEt}_2\text{Ph}$ ) (II) (Tab. 9), daß Kopplungen zwischen den beiden Carbonylmetallatgruppen nicht ausgeschlossen werden können. So wären nach der Methode der lokalen Symmetrie für diesen Komplex im IR-Spektrum 2  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen für die  $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{L}$ -Gruppierung ( $\text{C}_{4v}$ )<sup>4)</sup> ( $A_1 + E$ ) und 3  $\nu(\text{CO})$  für den  $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Rest ( $\text{C}_{3v}$ ) ( $2A_1 + E$ ) zu erwarten. Tatsächlich beobachtet man im  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungsspektrum 5  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen, während im Ramanspektrum 9  $\nu(\text{CO})$ -Banden auftreten, was selbst unter Berücksichtigung von Festkörpereffekten nur durch die Annahme von Wechselwirkungen zwischen den beiden Carbonylmetallatgruppen zu erklären ist.

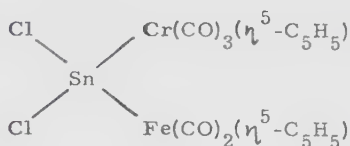
Somit erscheint es wenig sinnvoll, auf die  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen der einzelnen Verbindungen näher einzugehen, da die Aussagekraft der Spektren hinsichtlich Molekülsymmetrie und Geometrie bei dieser Verbindungsklasse gegenüber anderen Metallcarbonylderivaten erheblich eingeschränkt ist.

Lediglich das  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)][\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$  (VII) (Tab. 14) soll hier näher besprochen werden, da diese Verbindung bereits früher von P. Hackett und A.R. Manning<sup>13)</sup> beschrieben worden ist. Während diese Autoren im  $\text{CS}_2$ -Lösungsspektrum neun Banden beobachten konnten, zeigt das Lösungsspektrum in  $\text{CS}_2$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  des aus  $\text{Cl}_3\text{SnFe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  und  $\text{TiCr}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  dargestellten Komplexes nur fünf  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen (Abb. 1; Tab. 14). In diesem Fall

ist eine Zuordnung der  $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen leicht möglich. Die beiden gleichstarken, intensiven Banden bei  $2030$  und  $1998\text{ cm}^{-1}$  entsprechen den Schwingungen der Rasse  $A'$  bzw.  $A''$  des  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Restes ( $C_s$ -Symmetrie), während sich die drei Banden bei  $1983$ ,  $1945$  und  $1915\text{ cm}^{-1}$  ( $2A' + A''$ ) dem  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Rest ( $C_s$ -Symmetrie) zuordnen lassen.



Abb. 1 :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungsspektrum  
von



VII

im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich.

Neben den Absorptionen der CO-Gruppen zeigen die an den Carbonylmetal-latresten substituierten Verbindungen in den Festkörperspektren die charakteristischen Schwingungen der Liganden  $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ , NO, CN und  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ . Im  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungsspektrum des  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)][\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]$  (IV) treten bemerkenswerterweise zwei  $\nu(\text{NO})$ -Absorptionen bei  $1800$  und  $1780\text{ cm}^{-1}$  auf, was vermutlich auf das Vorliegen von zwei Isomeren (axial bzw. äquatorial stehende NO-Gruppe) zurückzuführen ist<sup>8)</sup>.

In allen Festkörperspektren beobachtet man im Bereich von  $650\text{-}330\text{ cm}^{-1}$  die  $\delta(\text{MCO})$ ,  $\delta(\text{MNO})$ -Deformations- und  $\nu(\text{MC})$ ,  $\nu(\text{MN})$ -Valenz-

schwingungen. Da diese Absorptionen ebenfalls nicht genau zuzuordnen und darüber hinaus für eine Strukturaussage unbedeutend sind, sind diese Banden in die Tabellen nicht aufgenommen.

Für die Charakterisierung der Dichloro-bis(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Verbindungen eignen sich in eindrucksvoller Weise die FIR-Spektren (Tab. 8-14). Da in allen Komplexen zwei Cl-Atome an das Sn gebunden sind, sind jeweils zwei  $\nu(\text{SnCl})$ -Valenzschwingungen zu erwarten. Tatsächlich findet man bei allen Verbindungen zwei etwa gleich starke Absorptionen im Bereich von 320 bis 280  $\text{cm}^{-1}$ , was in Abb. 2 speziell für den Komplex  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)][\text{Mn}(\text{CO})_5]$  (VI) gezeigt werden soll (siehe auch Tab. 13). Die Entscheidung, welche der beiden Banden der asymmetrischen bzw. der symmetrischen  $\nu(\text{SnCl})$ -Valenzschwingung zuzuordnen ist, kann auf Grund der Ramanspektren mit großer Wahrscheinlichkeit getroffen werden, da vielfach nur die symmetrische Schwingung beobachtet wird. Wegen der Zersetzlichkeit der Komplexe im Laserstrahl konnten jedoch nicht von allen Verbindungen Ramanspektren erhalten werden.

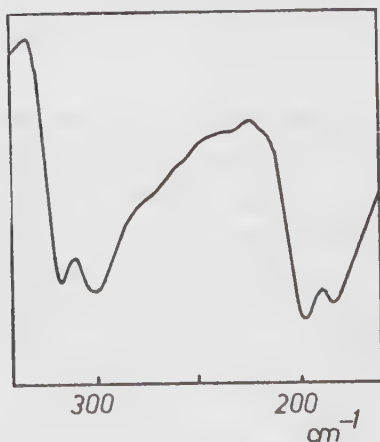
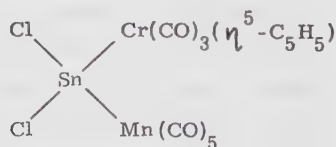


Abb. 2 : FIR-Spektrum von



VI

im Bereich von 200-300  $\text{cm}^{-1}$ .  
( Tab. 13 )

Für eine Strukturaussage sind neben den beiden  $\nu(\text{SnCl})$ -Banden die beiden Sn-Übergangsmetall-Valenzschwingungen von ausschlaggebender Bedeutung. Eine exakte Zuordnung der Metall-Metall-Schwingungen war nur durch direkten Vergleich der verschiedenen Metallkombinationen möglich, da sie nur so von den Absorptionen, die durch Metall-Ligand- bzw.  $\delta(\text{CMC})$ -Deformationsschwingungen hervorgerufen werden, zu unterscheiden sind. Im Falle des  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)][\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]$  (IV) ( Tab. 11 ) konnte die Zuordnung der beiden verschiedenen  $\nu(\text{SnFe})$ -Valenzschwingungen erst durch Vergleich mit dem später zu diskutierenden Monochloro-Komplex  $\text{ClSn}[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)][\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]_2$  (XIII) ( Tab. 28 ) erfolgen. Dieser zeigt nämlich bei 203 und 168  $\text{cm}^{-1}$  zwei  $\nu(\text{SnFe})$ -Valenzschwingungen, die aus den Sn-Fe(CO)<sub>3</sub>NO-Bindungen resultieren. Für die Dichloroverbindung wäre diese  $\nu(\text{SnFe})$ -Valenzschwingung daher bei 185  $\text{cm}^{-1}$  zu erwarten. Tatsächlich beobachtet man bei 185  $\text{cm}^{-1}$  eine mittelstarke Bande, die demzufolge der  $\nu(\text{SnFe})$  aus der Sn-Fe(CO)<sub>3</sub>NO-Bindung zuzuordnen ist.

In der Reihe der Dichloro-bis(carbonylmetallato)-zinn(IV)- Verbindungen nimmt das  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)][\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CN}]$  (V) eine Sonderstellung ein, da in diesem Fall die  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CN}$ -Gruppe vermutlich nicht über das Fe, sondern über den Stickstoff der Cyanogruppe an das Sn koordiniert ist. Dementsprechend beobachtet man im FIR-Spektrum nur eine  $\nu(\text{SnFe})$ -Valenzschwingung.

Aus den Schwingungsspektren der Dichloro-bis(carbonylmetallato)-zinn(IV)- Verbindungen kann eindeutig gefolgert werden, daß jeweils zwei Cl-Atome und zwei Carbonylmetallatreste in einer verzerrt tetraedrischen Anordnung an das Sn gebunden sind.

Tab. 8 : Charakteristische Banden im IR- und Raman-Spektrum  
von  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{Co}(\text{CO})_4]$  ( I )

| Verbindung                                                                                                                                                                                               | IR                                                                                             |                                                                                                             | Raman                                                                                                                     | Zuordnung                                                                                                                                        |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                                                                                                                                          | Lsg. /<br>n-Hexan                                                                              | fest/KBr                                                                                                    | fest                                                                                                                      |                                                                                                                                                  |
| $  \begin{array}{c}  \text{Cl} \quad \quad \text{Mn}(\text{CO})_5 \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{Sn} \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{Cl} \quad \quad \text{Co}(\text{CO})_4  \end{array}  $ | 2125 s-m<br>2100 m<br>2060 Sch<br>2040 st<br>2035 st<br><br>2019 m-st<br>2005 m<br><br>1988 ss | 2130 s-m<br>2105 m<br>2065 m<br><br>2022 sst b<br>2005 Sch<br><br>x)<br>323 Sch<br>314 st<br>207 m<br>175 s | 2106 st<br><br>2042 st-sst<br>2035 sst<br>2030 sst<br><br>2006 m<br>1997 s-m<br>1986 m<br><br>314 s-m<br>207 s<br>175 sst | <br><br>$\nu(\text{CO})$<br><br><br><br><br><br><br><br>$\nu_a(\text{SnCl})$<br>$\nu_s(\text{SnCl})$<br>$\nu(\text{SnMn})$<br>$\nu(\text{SnCo})$ |

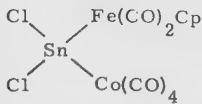
x) in Polyäthylen

Tab. 9 : Charakteristische Banden im IR- und Raman-Spektrum von  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{L}][\text{Co}(\text{CO})_4]$  ( $\text{L} = \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ ) (II)

| Verbindung                                                                                                                                                                     | IR                              |           | Raman    | Zuordnung               |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|-----------|----------|-------------------------|
|                                                                                                                                                                                | Lsg. / $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | fest/KBr  | fest     |                         |
| $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Mn}(\text{CO})_4\text{L} \\ \diagdown \quad / \\ \text{Sn} \\ / \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Co}(\text{CO})_4 \end{array}$ | 2098 m                          | 2102 m-st | 2092 m   | $\nu(\text{CO})$        |
|                                                                                                                                                                                | 2065 m                          | 2065 m    | 2062 m   |                         |
|                                                                                                                                                                                |                                 | 2049 m    |          |                         |
|                                                                                                                                                                                | 2035 Sch                        |           | 2033 st  |                         |
|                                                                                                                                                                                |                                 | 2015 Sch  | 2021 st  |                         |
|                                                                                                                                                                                |                                 |           | 2008 Sch |                         |
|                                                                                                                                                                                | 2005 sst                        | 2000 st   | 2002 sst |                         |
|                                                                                                                                                                                |                                 |           | 1995 Sch |                         |
|                                                                                                                                                                                | 1980 sst                        | 1983 sst  | 1985 st  |                         |
|                                                                                                                                                                                |                                 | 1965 sst  | 1966 m   |                         |
|                                                                                                                                                                                |                                 | 1487 ss   |          | $\nu(\text{CC})$        |
|                                                                                                                                                                                |                                 | 1462 ss   |          | $\delta_a(\text{CH}_3)$ |
|                                                                                                                                                                                |                                 | 1440 s    |          | $\nu(\text{CC})$        |
|                                                                                                                                                                                |                                 | 1425 ss   |          | $\delta(\text{CH}_2)$   |
|                                                                                                                                                                                |                                 | 1390 ss   |          | $\delta_s(\text{CH}_3)$ |
|                                                                                                                                                                                |                                 | x) 319 st |          | $\nu_a(\text{SnCl})$    |
|                                                                                                                                                                                |                                 | 311 st    | 310 s-m  | $\nu_s(\text{SnCl})$    |
|                                                                                                                                                                                |                                 | 203 m     | 200 m    | $\nu(\text{SnMn})$      |
|                                                                                                                                                                                |                                 | 177 m     | 176 sst  | $\nu(\text{SnCo})$      |

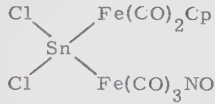
x) in Polyäthylen

Tab. 10: Charakteristische Banden im IR- und Raman-Spektrum von  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}][\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  ( $\text{Cp} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ ) (III)

| Verbindung                                                                        | IR                     |           | Raman   | Zuordnung                       |
|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------|-----------|---------|---------------------------------|
|                                                                                   | Lsg. / $\text{CHCl}_3$ | fest/KBr  | fest    |                                 |
|  | 2102 s                 | 2100 m-st | 2085 ss |                                 |
|                                                                                   | 2050 Sch               | 2050 Sch  |         |                                 |
|                                                                                   | 2033 st                | 2030 Sch  |         |                                 |
|                                                                                   | 2020 m-st              | 2012 Sch  | 2021 m  | $\nu(\text{CO})$                |
|                                                                                   | 1990 Sch               | 2007 sst  |         |                                 |
|                                                                                   |                        | 1950 st   | 1994 s  |                                 |
|                                                                                   |                        |           | 1961 ss |                                 |
|                                                                                   |                        | 1423 s    |         |                                 |
|                                                                                   |                        | 1414 s    |         | $\nu(\text{CC})$                |
|                                                                                   |                        | 1360 ss   |         |                                 |
|                                                                                   |                        | 862 s-m   |         |                                 |
|                                                                                   |                        | 837 ss    |         | $\gamma(\text{CH})$             |
|                                                                                   |                        | x) 310 st | 311 s   | $\nu_s(\text{SnCl})$            |
|                                                                                   |                        | 303 st    |         | $\nu_a(\text{SnCl})$            |
|                                                                                   |                        | 224 m     | 225 m   | $\nu(\text{SnFe})$<br>+ Cp-tilt |
|                                                                                   |                        | 184 s-m   | 186 st  | $\nu(\text{SnCo})$              |

x) in Polyäthylen

Tab. 11: Charakteristische Banden im IR- und Raman-Spektrum von  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}][\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]$  (IV)

| Verbindung                                                                                   | IR                                                                                 |                                                                                                                                                                                            | Raman                                                     | Zuordnung                                                                                                                                                                                                                  |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                              | Lsg. /<br>CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                                          | fest/KBr                                                                                                                                                                                   | fest                                                      |                                                                                                                                                                                                                            |
| <div></div> | 2040 st<br>2030 ss<br>[ 2017 st<br>2013 st<br>1998 sst<br><br>[ 1800 Sch<br>1780 m | [ 2038 st<br>2020 Sch<br><br>2010 m-st<br>[ 2000' st<br>1994 Sch<br>1976 st<br><br>1790 st b<br><br>1432 s<br>1415 s<br><br>862 m<br><br>x) [ 305 sst<br>295 Sch<br>224 st<br><br>185 m-st | <br><br><br><br><br><br><br><br><br>224 m<br><br>189 m-st | $\nu(\text{CO})$<br><br><br>$\nu(\text{NO})$<br><br>$\nu(\text{CC})$<br>$\nu(\text{CH})$<br>$\nu(\text{SnCl})$<br>$\nu(\text{SnCl})$<br>$\nu(\text{SnFe})^{\text{xx}} + \text{Cp-tilt}$<br>$\nu(\text{SnFe})^{\text{xxx}}$ |

x) in Polyäthylen

xx) aus der  $\text{Sn-Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ -Bindung ( $\text{Cp} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ )

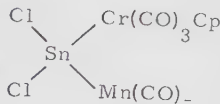
xxx) aus der  $\text{Sn-Fe}(\text{CO})_3\text{NO}$ -Bindung

Tab. 12: Charakteristische Banden im IR-Spektrum von  
 $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}][\text{NCFe}(\text{CO})_4]$  ( V )

| Verbindung                                                                                                                                                                                              | IR                                 |                       | Zuordnung                                                              |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|-----------------------|------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                                                                                                                                         | Lsg. /<br>$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | fest/KBr              |                                                                        |
| $  \begin{array}{c}  \text{Cl} \quad \text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp} \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{Sn} \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{Cl} \quad \text{NCFe}(\text{CO})_4  \end{array}  $ | 2160 ss                            | 2160 ss               | $\begin{array}{l} \vee(\text{CO}) \\ + \\ \vee(\text{CN}) \end{array}$ |
|                                                                                                                                                                                                         | 2102 m                             | 2102 m-st             |                                                                        |
|                                                                                                                                                                                                         | [ 2060 Sch                         | [ 2050 Sch            |                                                                        |
|                                                                                                                                                                                                         | [ 2020 sst                         | [ 2012 sst            |                                                                        |
|                                                                                                                                                                                                         | 1976 st                            | 1973 sst <sub>b</sub> |                                                                        |
|                                                                                                                                                                                                         |                                    | 1425 ss               | $\vee(\text{CC})$                                                      |
|                                                                                                                                                                                                         |                                    | 1413 ss               |                                                                        |
|                                                                                                                                                                                                         |                                    | 852 s                 | $\vee(\text{CH})$                                                      |
|                                                                                                                                                                                                         |                                    | x) [ 314 Sch          | $\vee(\text{SnCl})$                                                    |
|                                                                                                                                                                                                         |                                    | [ 305 sst             |                                                                        |
|                                                                                                                                                                                                         |                                    | [ 287 Sch             |                                                                        |
|                                                                                                                                                                                                         |                                    | [ 221 m               | Cp-tilt                                                                |
|                                                                                                                                                                                                         |                                    | [ 210 Sch             | $\vee(\text{SnFe})$                                                    |

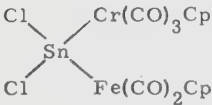
x) in Polyäthylen

Tab. 13: Charakteristische Banden im IR-Spektrum von  
 $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Cp}][\text{Mn}(\text{CO})_5]$  (VI)

| Verbindung                                                                        | IR                        |          | Zuordnung          |
|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|----------|--------------------|
|                                                                                   | Lsg. /<br>$\text{CHCl}_3$ | fest/KBr |                    |
|  | 2112 m                    | 2115 m   | $\nu(\text{CO})$   |
|                                                                                   | 2050 Sch                  | 2050 Sch |                    |
|                                                                                   | 2027 sst                  | 2030 Sch |                    |
|                                                                                   |                           | 2015 st  |                    |
|                                                                                   | 2005 Sch                  |          |                    |
|                                                                                   |                           | 1986 m   | $\nu(\text{CC})$   |
|                                                                                   | 1948 s                    | 1942 s-m |                    |
|                                                                                   |                           | 1932 s-m |                    |
|                                                                                   | 1916 m                    |          |                    |
|                                                                                   |                           | 1893 m   |                    |
|                                                                                   |                           | 1430 s   | $\nu(\text{CH})$   |
|                                                                                   |                           | 860 s    |                    |
|                                                                                   |                           | x) 318 m | $\nu(\text{SnCl})$ |
|                                                                                   |                           | 302 m    | $\nu(\text{SnCl})$ |
|                                                                                   |                           | 198 m    | $\nu(\text{SnMn})$ |
|                                                                                   |                           | 183 s-m  | $\nu(\text{SnCr})$ |

x) in Polyäthylen

Tab. 14: Charakteristische Banden im IR- und Raman-Spektrum von  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Cp}][\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$  (VII)

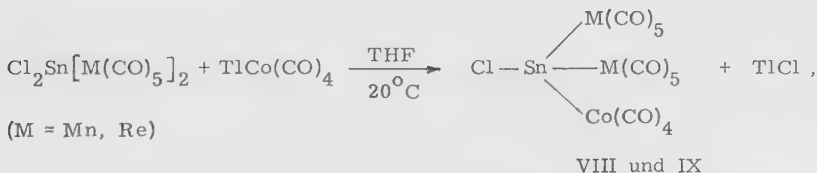
| Verbindung                                                                       | IR                                  |            | Raman<br>fest | Zuordnung            |
|----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|------------|---------------|----------------------|
|                                                                                  | Lsg. / $\text{CHCl}_3(\text{CS}_2)$ | fest/KBr   |               |                      |
|  | 2030 sst (2025)                     | 2022 sst   |               |                      |
|                                                                                  | 1998 sst (1990)                     | 1990 st    | 2004 ss       |                      |
|                                                                                  | 1983 Sch (1978)                     |            |               | $\nu(\text{CO})$     |
|                                                                                  |                                     | 1960 st    | 1968 ss       |                      |
|                                                                                  | 1945 m (1940)                       | 1943 m-st  | 1943 ss       |                      |
|                                                                                  |                                     |            | 1929 s        |                      |
|                                                                                  | 1915 st (1910)                      | 1907 m     |               |                      |
|                                                                                  |                                     | 1891 m     | 1888 ss       |                      |
|                                                                                  |                                     | 1434 ss    |               |                      |
|                                                                                  |                                     | 1424 s     |               | $\nu(\text{CC})$     |
|                                                                                  |                                     | 1416 Sch   |               |                      |
|                                                                                  |                                     | 865 s      |               | $\nu(\text{CH})$     |
|                                                                                  |                                     | 855 s      |               |                      |
|                                                                                  |                                     | 840 s      |               |                      |
|                                                                                  |                                     | x) 294 Sch | 294 ss        | $\nu_s(\text{SnCl})$ |
|                                                                                  |                                     | 283 m      |               | $\nu_a(\text{SnCl})$ |
|                                                                                  |                                     | 237 ss     |               | Cp-tilt              |
|                                                                                  |                                     | 217 s-m    | 220 s         | $\nu(\text{SnFe})$   |
|                                                                                  |                                     | 188 s-m    | 190 st        | $\nu(\text{SnCr})$   |

x) in Polyäthylen

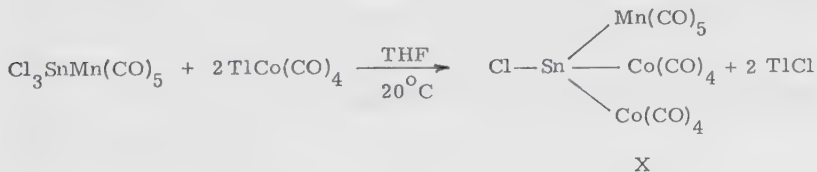
## II. Darstellung und Eigenschaften neuer Chloro-tris(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Verbindungen

Nachdem es gelungen war, das von D.J. Patmore und W.A.G. Graham<sup>27)</sup> aus  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  dargestellte  $\text{ClSn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$  mit drei gleichen Carbonylmetallatresten auch durch Umsetzung von  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  mit  $\text{TlCo}(\text{CO})_4$  im Molverhältnis 1:1 zu erhalten, war es von Interesse, zu untersuchen, ob auf diesem grundsätzlichen Syntheseweg auch Chloro-tris(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Verbindungen mit verschiedenen Übergangsmetallen am Sn zugänglich sind.

Diesbezügliche Versuche mit  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{M}(\text{CO})_5]_2$  ( $\text{M} = \text{Mn, Re}$ ) haben ergeben, daß VIII und IX im Sinne der Gleichung,

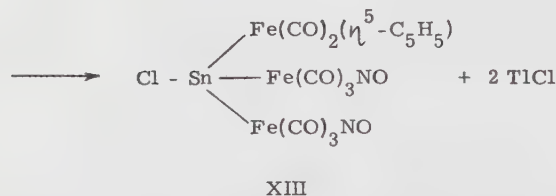
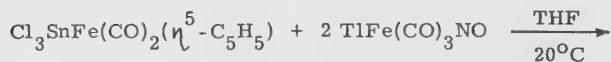
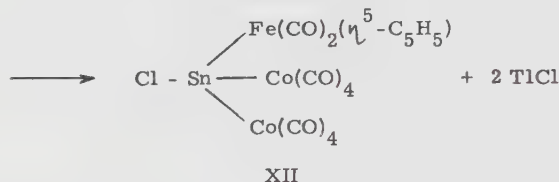


in nahezu quantitativen Ausbeuten entstehen. Bei der Umsetzung von  $\text{Cl}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$  mit 2 Mol  $\text{TlCo}(\text{CO})_4$  erhält man entsprechend die Verbindung X, in der eine  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ - und zwei  $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppen an das Sn gebunden sind:

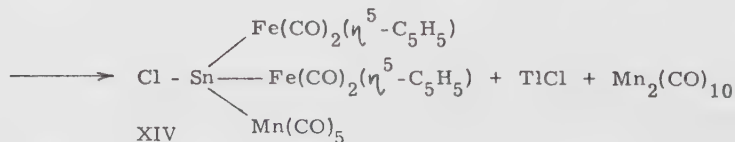
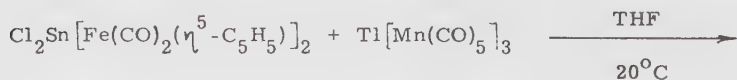


Der phosphinsubstituierte Komplex  $\text{ClSn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PEt}_2\text{Ph}][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  (XI) entsteht in gleicher Weise, wenn man von  $\text{Cl}_3\text{SnMn}(\text{CO})_4\text{PEt}_2\text{Ph}$  ausgeht.

Bringt man  $\text{Cl}_3\text{SnFe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  mit 2 Mol  $\text{TlCo}(\text{CO})_4$  oder  $\text{TlFe}(\text{CO})_3\text{NO}$  zur Reaktion, so erhält man die beiden isoelektronischen Verbindungen XII und XIII:



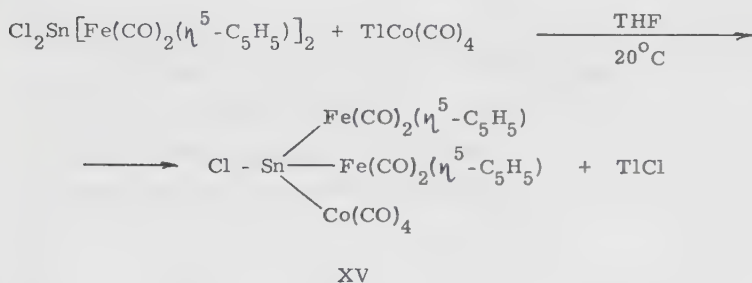
Zur Darstellung von XIV setzt man  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2$  mit  $\text{Tl}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3$  im Molverhältnis 1:1 um, da  $\text{TlMn}(\text{CO})_5$  wegen seiner extremen Instabilität für Synthesen ungeeignet ist <sup>37)</sup>:



37) J.M. Burlitch und T.W. Theyson, J. Chem. Soc. Dalton 1974, 828.

Der im Sinne obiger Gleichung formulierte Reaktionsablauf erscheint deshalb einleuchtend, weil neben dem in 50 %iger Ausbeute gebildeten XIV auch  $\text{TlCl}$  und  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  nachgewiesen werden konnten und zudem bekannt ist, daß  $\text{Tl}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3$  leicht in  $\text{TlMn}(\text{CO})_5$  und  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  zerfällt <sup>37)</sup>.

Nachdem es S. V. Dighe und M. Orchin <sup>38)</sup> nicht gelungen war, bei der Umsetzung von  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2$  mit  $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$  den Monochloro-Komplex XV zu isolieren, konnte dieser in quantitativer Ausbeute aus  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2$  und  $\text{TlCo}(\text{CO})_4$  erhalten werden:

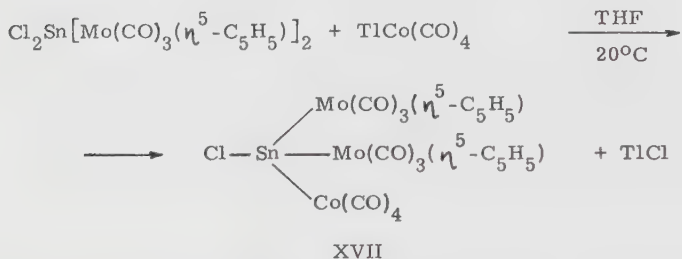


Komplex XV, der vor kurzem auch von P. Hackett und A. R. Manning <sup>12)</sup> beschrieben worden ist, reagiert bereits bei Raumtemperatur mit  $\text{PETe}_2\text{Ph}$  unter Eliminierung von 1 Mol  $\text{CO}$ . Die Annahme der  $\text{CO}$ -Substitution am  $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Rest erscheint gerechtfertigt, da sich  $\text{Cl}_3\text{SnCo}(\text{CO})_4$  innerhalb weniger Minuten bei Raumtemperatur mit Phosphenen umsetzt, während der Ersatz eines  $\text{CO}$ -Moleküls im  $\text{Cl}_3\text{SnFe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  erst nach längerer UV-Bestrahlung erfolgt <sup>39)</sup>. Dieser Befund konnte auch durch massenspektroskopische Daten gestützt werden.

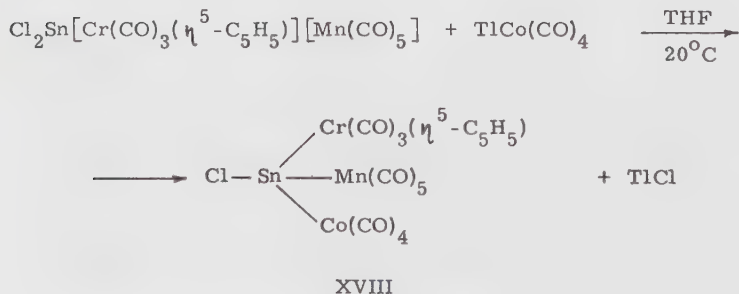
38) S. V. Dighe und M. Orchin, J. Amer. Chem. Soc. 84, 1146 (1965).

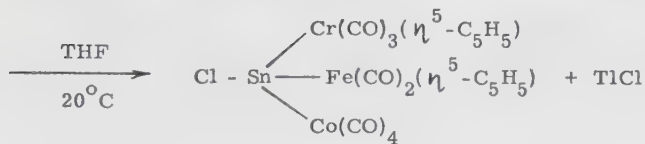
39) N. E. Kolobova, V. N. Skripkin und K. N. Anisimov, Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim. 10, 2225 (1970).

Durch Umsetzung von  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2$  mit  $\text{TlCo}(\text{CO})_4$  erhält man Komplex XVII, in dem zwei  $\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Reste und eine  $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppe an das Sn gebunden sind:



Schließlich konnten - ausgehend von den "gemischten" Verbindungen  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)][\text{Mn}(\text{CO})_5]$  (VI) und  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Cr}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)][\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$  (VII) - erstmalig auch Komplexe zugänglich gemacht werden, in denen drei verschiedene Carbonylmetallatreste an das Sn gebunden sind:





XIX

Die in Tab. 15 zusammengefaßten neuen Chloro-tris(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Verbindungen sind rote, kristalline, in trockenem Zustand luft-stabile Substanzen, die an Hand ihrer Analysen, relativen Molekülmas-sen sowie ihrer Massen- und Schwingungsspektren charakterisiert wer-den.

Tab. 15 : Neue Chloro-tris(carbonylmetallato)-zinn(IV)-  
Verbindungen (Cp =  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); L = PEt<sub>2</sub>Ph)

|      |                                                                                                                                                             |       |                                                                                                                                                            |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| VIII | $\begin{array}{c} \text{Mn(CO)}_5 \\ \diagup \\ \text{Cl}-\text{Sn}-\text{Mn(CO)}_5 \\ \diagdown \\ \text{Co(CO)}_4 \end{array}$                            | XIV   | $\begin{array}{c} \text{Fe(CO)}_2\text{Cp} \\ \diagup \\ \text{Cl}-\text{Sn}-\text{Fe(CO)}_2\text{Cp} \\ \diagdown \\ \text{Mn(CO)}_5 \end{array}$         |
| IX   | $\begin{array}{c} \text{Re(CO)}_5 \\ \diagup \\ \text{Cl}-\text{Sn}-\text{Re(CO)}_5 \\ \diagdown \\ \text{Co(CO)}_4 \end{array}$                            | XV    | $\begin{array}{c} \text{Fe(CO)}_2\text{Cp} \\ \diagup \\ \text{Cl}-\text{Sn}-\text{Fe(CO)}_2\text{Cp} \\ \diagdown \\ \text{Co(CO)}_4 \end{array}$         |
| X    | $\begin{array}{c} \text{Mn(CO)}_5 \\ \diagup \\ \text{Cl}-\text{Sn}-\text{Co(CO)}_4 \\ \diagdown \\ \text{Co(CO)}_4 \end{array}$                            | XVI   | $\begin{array}{c} \text{Fe(CO)}_2\text{Cp} \\ \diagup \\ \text{Cl}-\text{Sn}-\text{Fe(CO)}_2\text{Cp} \\ \diagdown \\ \text{Co(CO)}_3\text{L} \end{array}$ |
| XI   | $\begin{array}{c} \text{Mn(CO)}_4\text{L} \\ \diagup \\ \text{Cl}-\text{Sn}-\text{Co(CO)}_4 \\ \diagdown \\ \text{Co(CO)}_4 \end{array}$                    | XVII  | $\begin{array}{c} \text{Mo(CO)}_3\text{Cp} \\ \diagup \\ \text{Cl}-\text{Sn}-\text{Mo(CO)}_3\text{Cp} \\ \diagdown \\ \text{Co(CO)}_4 \end{array}$         |
| XII  | $\begin{array}{c} \text{Fe(CO)}_2\text{Cp} \\ \diagup \\ \text{Cl}-\text{Sn}-\text{Co(CO)}_4 \\ \diagdown \\ \text{Co(CO)}_4 \end{array}$                   | XVIII | $\begin{array}{c} \text{Cr(CO)}_3\text{Cp} \\ \diagup \\ \text{Cl}-\text{Sn}-\text{Mn(CO)}_5 \\ \diagdown \\ \text{Co(CO)}_4 \end{array}$                  |
| XIII | $\begin{array}{c} \text{Fe(CO)}_2\text{Cp} \\ \diagup \\ \text{Cl}-\text{Sn}-\text{Fe(CO)}_3\text{NO} \\ \diagdown \\ \text{Fe(CO)}_3\text{NO} \end{array}$ | XIX   | $\begin{array}{c} \text{Cr(CO)}_3\text{Cp} \\ \diagup \\ \text{Cl}-\text{Sn}-\text{Fe(CO)}_2\text{Cp} \\ \diagdown \\ \text{Co(CO)}_4 \end{array}$         |

# 1. Diskussion der Massenspektren der neuen Chloro-tris(carbonylmetallato)-zinn(IV) - Verbindungen

Mit Ausnahme von  $\text{ClSn}[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2[\text{Co}(\text{CO})_4]$  (XVII), das nicht unzersetzt verdampfbar ist, können von allen in Tab. 15 aufgeführten Chloro-tris(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Verbindungen Massenspektren erhalten werden. Allerdings sind nur die Spektren der Komplexe VIII, X, XI, XII, XV und XVI (Tab. 15) noch so übersichtlich, daß die charakteristischen Fragmente mit ihren relativen Intensitäten tabellarisch (Tab. 16-21) zusammengefaßt werden können. Dementsprechend wird auch zunächst auf das Fragmentierungsverhalten dieser Verbindungen eingegangen.

Bei keinem der vermessenen Komplexe wird das entsprechende Molekülion registriert. Vielmehr tritt in allen Fällen das gegenüber  $\text{M}^+$  um ein CO-Molekül ärmere Fragment  $[\text{M-CO}]^+$  auf. Dies steht in Übereinstimmung damit, daß auch im Massenspektrum der Verbindung  $\text{ClSn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$ , von der im übrigen eine Röntgenstrukturanalyse vorliegt, kein Molekülion registriert wird<sup>27, 40)</sup>.

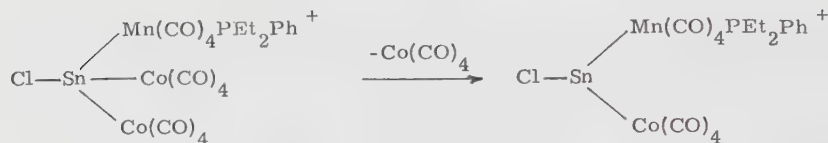
Ausgehend vom jeweiligen  $[\text{M-CO}]^+$ -Ion ist die sukzessive Abspaltung sämtlicher CO-Liganden zu beobachten, was wesentlich zur massenspektroskopischen Identifizierung der Komplexe beiträgt.

Im Gegensatz zu den beschriebenen Dichloro-bis(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Verbindungen (I-VII) wird bei den Monochloro-Komplexen die Abspaltung von Cl aus dem Molekülion nicht beobachtet. Vielmehr tritt speziell bei den Verbindungen VIII, X, XII und XV, die eine  $\text{Co}(\text{CO})_4^-$

---

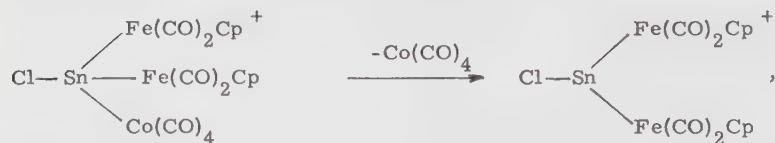
40) B.P. Bir'yukov, E.A. Kukhtenkova, Yu.T. Struchkov, K.N. Anisimov, N.E. Kolobova und V.I. Khandozhko, J. Organometal. Chem. 27, 337 (1971).

Gruppe am Sn koordiniert enthalten, die Eliminierung dieser intakten Einheit auf, ( Tab. 16, 17, 19, 20 ). Im Falle von XI ( Tab. 18 ) ist jedoch der Fragmentierungsschritt,



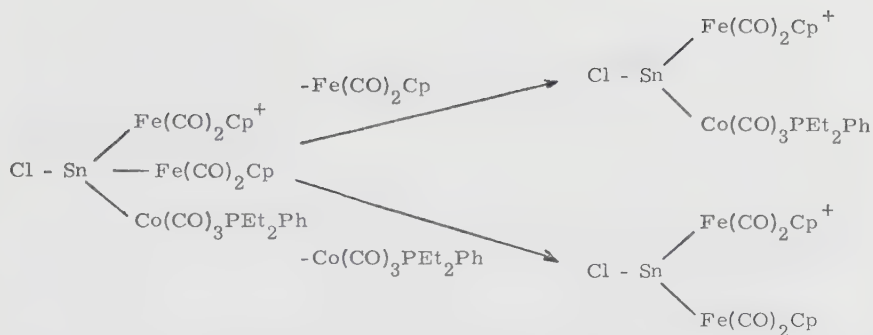
und die anschließende Decarbonylierung von  $\text{ClSnMnCo(CO)}_8\text{PEt}_2\text{Ph}^+$  wegen starker Überlagerung von intensiven Peaks der Reihe  $\text{ClSnMnCo}_2(\text{CO})_x\text{PEt}_2\text{Ph}^+$  (  $x = 6-0$  ) kaum beobachtbar. Dementsprechend sind diese Ionen nicht in Tab. 18 aufgenommen.

Dagegen wird das aus Komplex XV stammende Fragment  $\text{ClSn}[\text{Fe(CO)}_2\text{Cp}]_2^+$ , das durch  $\text{Co(CO)}_4$ -Abspaltung aus  $\text{ClSn}[\text{Fe(CO)}_2\text{Cp}]_2[\text{Co(CO)}_4]^+$  gemäß,



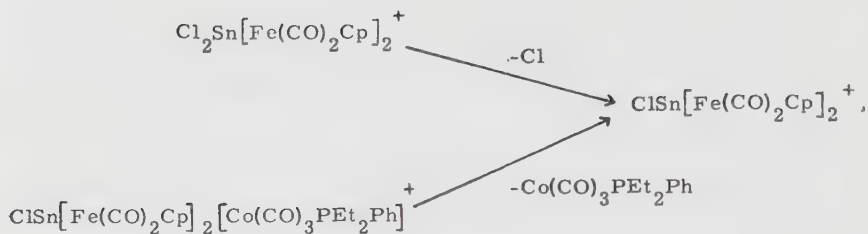
entsteht, mit bemerkenswerter Intensität registriert ( Tab. 20 ).

Bei der phosphinsubstituierten Verbindung XVI ( Tab. 21 ) wird interessanterweise nicht nur die erwähnte Spaltung der Sn-Co-Bindung, sondern auch die Eliminierung von  $\text{Fe(CO)}_2\text{Cp}$  aus dem Molekölion beobachtet:



Das mit relativ großer Intensität auftretende Ion  $\text{ClSn}[\text{Fe(CO)}_2\text{Cp}]_2^+$  ist als Hinweis dafür zu werten, daß in dem vorliegenden Komplex der Ligand  $\text{PEt}_2\text{Ph}$  tatsächlich an das Kobalt und nicht etwa an das Eisen koordiniert ist.

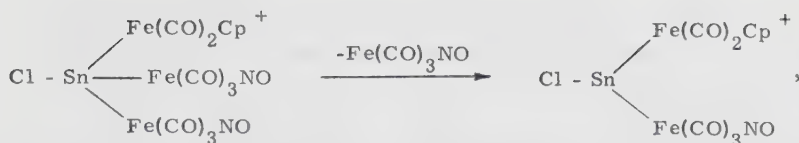
Unter dem Gesichtspunkt der beschriebenen Eliminierung von intakten Carbonylmetallatgruppen aus den entsprechenden Molekülonen läßt sich verstehen, daß in den Massenspektren auch häufig Fragmente auftreten, in denen die primär eliminierte Gruppe durch ein zweites Cl ersetzt ist. So wird z. B. im Spektrum von  $\text{ClSn}[\text{Fe(CO)}_2\text{Cp}]_2[\text{Co(CO)}_3\text{PEt}_2\text{Ph}]$  (XVI) das Ion  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Fe(CO)}_2\text{Cp}]_2^+$  und seine Folgefragmente intensitätsstark beobachtet. Durch Messungen bei verschiedenen Temperaturen konnte jedoch gezeigt werden, daß die Dichloroverbindung  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Fe(CO)}_2\text{Cp}]_2$  erst bei höheren Temperaturen im Probeniegel gebildet wird, keinesfalls aber als Verunreinigung der Monochloroverbindung XVI vorliegt. So wird bei  $20^\circ\text{C}$  (Verdampfungstemperatur von  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Fe(CO)}_2\text{Cp}]_2$ ) keinerlei Anhaltspunkt dafür gefunden, daß dieser Komplex im Gemisch mit XVI vorliegt. Erst bei höherer Temperatur treten Fragmente auf, die dem Dichlorokomplex zuzuordnen sind. Schließlich werden bei der Verdampfungstemperatur von XVI ( $150^\circ\text{C}$ ) die charakteristischen Abbauprozesse für beide Verbindungen gefunden, was zwangsläufig zur Folge hat, daß das Ion  $\text{ClSn}[\text{Fe(CO)}_2\text{Cp}]_2^+$  auf zwei grundsätzlich verschiedenen Wegen, gemäß,



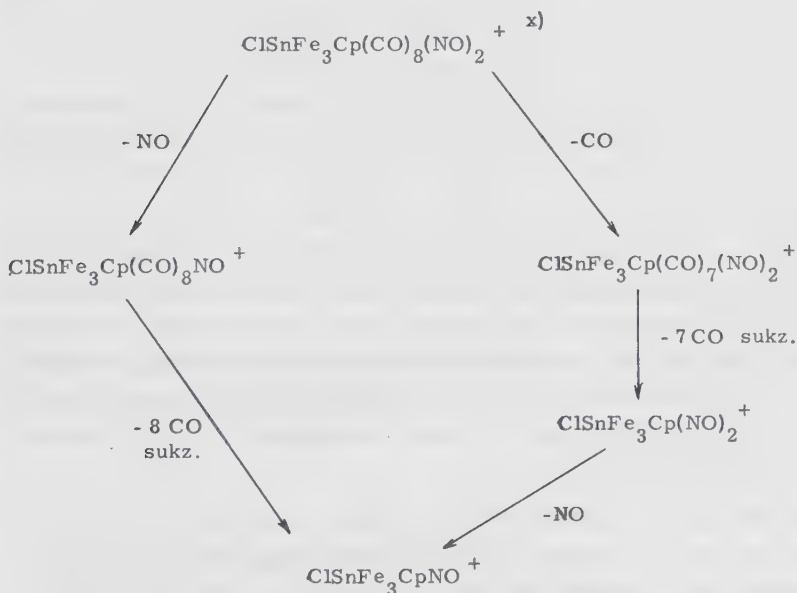
entstehen kann. Ein Intensitätsvergleich zwischen den Massenspektren des Mono- und Dichlorokomplexes ergibt allerdings, daß die Abspaltung von  $\text{Co}(\text{CO})_3\text{PEt}_2\text{Ph}$  aus XVI den weitaus größten Anteil an der Entstehung von  $\text{ClSn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2^+$  besitzt. Im übrigen ergeben sich gleiche Befunde aus den Massenspektren aller Komplexe, in denen die Abspaltung intakter Carbonylmetallatgruppen beobachtet wird und bei denen Intensitätsmessungen möglich waren. ( Tab. 16, 17, 19-21 )

Die Interpretation der Massenspektren der in Tab. 15 aufgeführten Komplexe IX, XIII, XIV, XVIII und XIX, die bisher nicht besprochen wurden, wird aus mehreren Gründen erheblich erschwert. So ist im Spektrum von  $\text{ClSn}[\text{Re}(\text{CO})_5]_2[\text{Co}(\text{CO})_4]$  (IX) zwar die durch sukzessive Decarbonylierung entstehende Fragmentreihe  $\text{ClSnRe}_2\text{Co}(\text{CO})_x$  (  $x = 13-0$  ) vollständig zu beobachten, an Hand ihres charakteristischen Isotopenmusters können jedoch nur die Ionen mit  $x = 13-10$  einwandfrei identifiziert werden. Die restlichen Fragmente sind erheblich von intensiven Bruchstücken überlagert, die auf die im Probeniegel entstehende Dichloro-Verbindung  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Re}(\text{CO})_5]_2$  und ihre Abbauprodukte zurückzuführen sind. Im übrigen ist das Fragmentierungsverhalten von IX durchaus mit dem des bereits besprochenen Mangankomplexes  $\text{ClSn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2[\text{Co}(\text{CO})_4]$  (VIII) (Tab. 16) vergleichbar, was vor allen Dingen für die charakteristische  $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Abspaltung aus dem Molekülion gilt.

Dagegen kann im Falle von  $\text{ClSn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}][\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]_2$  (XIII) die Eliminierung einer intakten Gruppe gemäß,



nicht zur Charakterisierung der Verbindung herangezogen werden, weil das durch Abspaltung von  $\text{Fe(CO)}_3\text{NO}$  gebildete Ion  $\text{ClSn}[\text{Fe(CO)}_2\text{Cp}] - [\text{Fe(CO)}_3\text{NO}]^+$  mit  $\text{ClSnFe}_3\text{Cp(CO)}_3^+$  massengleich ist. Letzteres ist der vollständig registrierten Fragmentreihe  $\text{ClSnFe}_3\text{Cp(CO)}_x\text{NO}^+$  ( $x = 8-0$ ) zuzuordnen. Daneben werden bemerkenswerterweise auch die Bruchstücke  $\text{ClSnFe}_3\text{Cp(CO)}_x(\text{NO})_2^+$  ( $x = 7-0$ ) beobachtet, so daß die Identifizierung der Verbindung XIII durch die folgenden Abbauprozesse ermöglicht wird:



x) tritt nicht auf

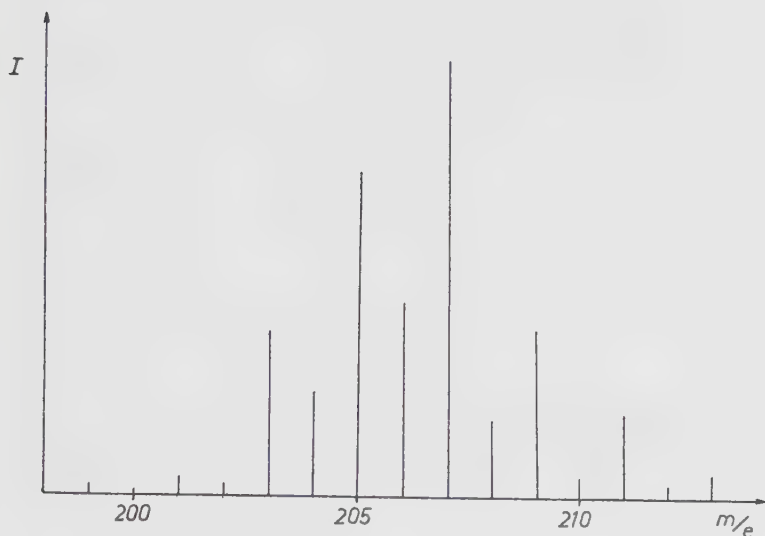
Allerdings sind einwandfreie Intensitätsmessungen ausgeschlossen, da sich die Fragmente der beiden Abbauprozesse jeweils nur um zwei Masseneinheiten unterscheiden.

Im Gegensatz zu XIII ist die sukzessive CO-Eliminierung bei den Verbindungen  $\text{ClSn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  (XIV),  $\text{ClSn}[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Cp}] - [\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{Co}(\text{CO})_4]$  (XVIII) und  $\text{ClSn}[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Cp}][\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}] - [\text{Co}(\text{CO})_4]$  (XIX) nur wenig charakteristisch. Speziell bei XIV fehlen die entsprechenden Fragmente nahezu vollständig, was sicherlich auf Zersetzung bei der erforderlichen Verdampfungstemperatur zurückzuführen ist.

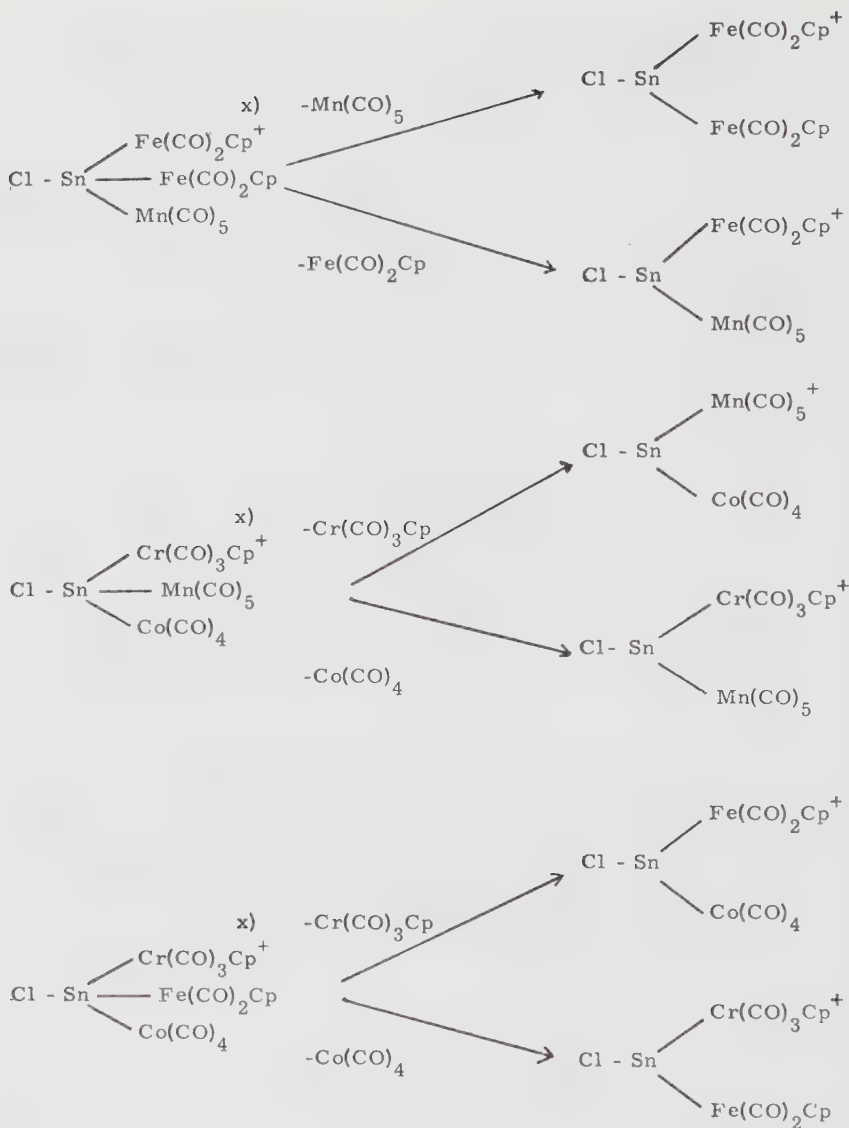
Wenn auch im Massenspektrum von XVIII die Fragmentreihe  $\text{ClSnCrMnCoCp}(\text{CO})_x$  ( $x = 11-0$ ) praktisch lückenlos zu beobachten ist, muß einschränkend erwähnt werden, daß die Bruchstücke mit  $x = 11-8$  nur äußerst intensitätsschwach registriert werden. Dementsprechend ist ihr typisches Isotopenmuster nicht zu analysieren. Die Ionen mit  $x = 7-5$  werden von anderen Fragmenten derart überlagert, daß Intensitätsmessungen unmöglich werden. So wird z. B. das Ion  $\text{ClSnCrMnCoCp}(\text{CO})_5^+$  ( $m/e = 526$ ), dessen Isotopenmuster sich über 15 Masseneinheiten erstreckt (Abb. 3), durch die Peaks der Fragmente  $\text{ClSnMnCo}(\text{CO})_9^+$  ( $m/e = 521$ ) und  $\text{ClSnCrMnCp}(\text{CO})_7^+$  ( $m/e = 523$ ) überlagert. Hervorzuheben ist allerdings, daß sich speziell die Ionen  $\text{ClSnCrMnCoCp}(\text{CO})_x^+$  ( $x = 4-0$ ) einwandfrei identifizieren lassen, da sie entweder isoliert auftreten oder nur von intensitätsschwachen Fragmenten überlagert werden. Im übrigen tritt das CO-freie Ion  $\text{ClSnCrMnCoCp}^+$ , in dem die vier verschiedenen Metalle noch vollzählig enthalten sind, mit bemerkenswerter Intensität auf.

Im Falle von XIX sind die Ionen  $\text{ClSnCrFeCoCp}_2(\text{CO})_x^+$  ( $x = 3-0$ ) mit Sicherheit zu identifizieren, wobei diese Fragmente wiederum als Beweis dafür zu werten sind, daß drei verschiedene Übergangsmetalle, nämlich Cr, Fe und Co am Sn koordiniert sind.

Abb. 3: Isotopenmuster der Elementkombination Cl-Sn-Cr



Im Gegensatz zu den weniger charakteristischen Fragmenten, die auf die beschriebenen CO-Eliminierungen zurückzuführen sind, werden bei den Komplexen XIV, XVIII und XIX wiederum die Bruchstücke mit hinreichender Intensität registriert, die durch Abspaltung von intakten Carbonylmetallatgruppen aus den Molekülen entstehen;



x) tritt nicht auf

Unter den dargelegten Gesichtspunkten können mit Ausnahme von (XVII) sämtliche in Tab. 15 aufgeführten Chloro-tris(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Verbindungen aufgrund ihrer Massenspektren charakterisiert werden. So geben die durch sukzessive CO-Eliminierung aus  $[M-CO]^+$  entstehenden Fragmente aufgrund ihrer charakteristischen Isotopenmuster Aufschluß über die jeweils vorliegende Elementkombination. Dagegen liefern diese Ionen keinen Hinweis auf die Gesamtzahl der in dem jeweiligen Molekül vorhandenen CO-Liganden, da in keinem Fall das Molekülion registriert wird. Entsprechende Informationen werden allerdings durch die charakteristischen Abspaltungen intakter Carbonylmetallatgruppen erhalten. Dabei ist es von besonderer Bedeutung, daß die sukzessive Decarbonylierung der entstehenden Fragmente beobachtet wird.

Speziell beim  $ClSn[Fe(CO)_2Cp][Fe(CO)_3NO]_2$  (XIII) liefert die primäre Abspaltung von NO zum  $ClSnFe_3Cp(CO)_8NO^+$  den entsprechenden Beweis, da hier sämtliche CO-Liganden enthalten sind.

Tab. 16 : Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von  $\text{ClSn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2[\text{Co}(\text{CO})_4]$  ( VIII )

| Ion                                          | m/e | rel. Intens. in % | Ion                                     | m/e | rel. Intens. in % |
|----------------------------------------------|-----|-------------------|-----------------------------------------|-----|-------------------|
| $\text{ClSnMn}_2\text{Co}(\text{CO})_{13}^+$ | 688 | 5,3               | $\text{ClSnMn}_2(\text{CO})_4^+$        | 377 | 2,2               |
| $\text{ClSnMn}_2\text{Co}(\text{CO})_{12}^+$ | 660 | 3,5               | $\text{ClSnMn}_2\text{Co}(\text{CO})^+$ | 352 | 20,8              |
| $\text{ClSnMn}_2\text{Co}(\text{CO})_{11}^+$ | 632 | 4,4               | $\text{ClSnMn}_2(\text{CO})_3^+$        | 349 | < 1               |
| $\text{ClSnMn}_2\text{Co}(\text{CO})_{10}^+$ | 604 | 1,7               | $\text{ClSnMn}_2\text{Co}^+$            | 324 | 3,3               |
| $\text{ClSnMn}_2\text{Co}(\text{CO})_9^+$    | 576 | < 1               | $\text{ClSnMn}_2(\text{CO})_2^+$        | 321 | < 1               |
| $\text{ClSnMn}_2\text{Co}(\text{CO})_8^+$    | 548 | 13,3              | $\text{Mn}(\text{CO})_2^+$              | 195 | 2,2               |
| $\text{ClSnMn}_2(\text{CO})_{10}^+$          | 545 | 43,1              | $\text{Co}(\text{CO})_4^+$              | 171 | < 1               |
| $\text{ClSnMn}_2\text{Co}(\text{CO})_7^+$    | 520 | 14,2              | $\text{Mn}(\text{CO})_4^+$              | 167 | 1,7               |
| $\text{ClSnMn}_2(\text{CO})_9^+$             | 517 | 1,7               | $\text{Co}(\text{CO})_3^+$              | 143 | < 1               |
| $\text{ClSnMn}_2\text{Co}(\text{CO})_6^+$    | 492 | 19,1              | $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$              | 139 | 2,2               |
| $\text{ClSnMn}_2(\text{CO})_8^+$             | 489 | < 1               | $\text{Co}(\text{CO})_2^+$              | 115 | 4,4               |
| $\text{ClSnMn}_2\text{Co}(\text{CO})_5^+$    | 464 | 7,5               | $\text{Mn}(\text{CO})_2^+$              | 111 | 16,0              |
| $\text{ClSnMn}_2(\text{CO})_7^+$             | 461 | 3,1               | $\text{Mn}_2^+$                         | 110 | 14,6              |
| $\text{ClSnMn}_2\text{Co}(\text{CO})_4^+$    | 436 | 13,3              | $\text{Co}(\text{CO})^+$                | 87  | 6,6               |
| $\text{ClSnMn}_2(\text{CO})_6^+$             | 433 | 5,7               | $\text{Mn}(\text{CO})^+$                | 83  | 13,3              |
| $\text{ClSnMn}_2\text{Co}(\text{CO})_3^+$    | 408 | 20,0              | $\text{Co}^+$                           | 59  | 12,0              |
| $\text{ClSnMn}_2(\text{CO})_5^+$             | 405 | 5,7               | $\text{Mn}^+$                           | 55  | 100,0             |
| $\text{ClSnMn}_2\text{Co}(\text{CO})_2^+$    | 380 | 25,7              |                                         |     |                   |

Tab. 17 : Charakteristische Fragmente im Massenspektrum  
von  $\text{ClSn}[\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  (X)

| Ion                                   | m/e | rel. In-<br>tens. in<br>% | Ion                              | m/e | rel. In-<br>tens. in<br>% |
|---------------------------------------|-----|---------------------------|----------------------------------|-----|---------------------------|
| $\text{ClSnMnCo}_2(\text{CO})_{12}^+$ | 664 | 13,6                      | $\text{ClSnMnCo}(\text{CO})_2^+$ | 325 | 2,0                       |
| $\text{ClSnMnCo}_2(\text{CO})_{11}^+$ | 636 | 11,6                      | $\text{ClSnMnCo}(\text{CO})^+$   | 297 | 5,4                       |
| $\text{ClSnMnCo}_2(\text{CO})_{10}^+$ | 608 | 3,4                       | $\text{SnCo}(\text{CO})^+$       | 291 | 3,4                       |
| $\text{ClSnMnCo}_2(\text{CO})_9^+$    | 580 | 10,9                      | $\text{ClSnCo}_2^+$              | 273 | 5,4                       |
| $\text{ClSnMnCo}_2(\text{CO})_8^+$    | 552 | 4,1                       | $\text{ClSnMnCo}^+$              | 269 | 12,2                      |
| $\text{ClSnMnCo}_2(\text{CO})_7^+$    | 524 | 14,3                      | $\text{Mn}(\text{CO})_5^+$       | 195 | 1,4                       |
| $\text{ClSnMnCo}(\text{CO})_9^+$      | 521 | < 1                       | $\text{Co}(\text{CO})_4^+$       | 171 | 2,0                       |
| $\text{ClSnMnCo}_2(\text{CO})_6^+$    | 496 | 9,5                       | $\text{Mn}(\text{CO})_4^+$       | 167 | 1,4                       |
| $\text{ClSnMnCo}(\text{CO})_8^+$      | 493 | 2,7                       | $\text{Co}(\text{CO})_3^+$       | 143 | 8,2                       |
| $\text{ClSnMnCo}_2(\text{CO})_5^+$    | 468 | 40,8                      | $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$       | 139 | 1,4                       |
| $\text{ClSnMnCo}(\text{CO})_7^+$      | 465 | < 1                       | $\text{Co}_2^+$                  | 118 | 15,0                      |
| $\text{ClSnMnCo}_2(\text{CO})_4^+$    | 440 | 22,5                      | $\text{Co}(\text{CO})_2^+$       | 115 | 22,5                      |
| $\text{ClSnMnCo}(\text{CO})_6^+$      | 437 | 4,1                       | $\text{Mn}(\text{CO})_2^+$       | 111 | 3,4                       |
| $\text{ClSnMnCo}_2(\text{CO})_3^+$    | 412 | 17,7                      | $\text{Co}(\text{CO})^+$         | 87  | 38,1                      |
| $\text{ClSnMnCo}(\text{CO})_5^+$      | 409 | 5,4                       | $\text{Mn}(\text{CO})^+$         | 83  | 10,2                      |
| $\text{ClSnMnCo}_2(\text{CO})_2^+$    | 384 | 30,6                      | $\text{Co}^+$                    | 59  | 6,1                       |
| $\text{ClSnMnCo}(\text{CO})_4^+$      | 381 | 6,8                       | $\text{Mn}^+$                    | 55  | 100,0                     |
| $\text{ClSnMnCo}_2(\text{CO})^+$      | 356 | 22,5                      |                                  |     |                           |
| $\text{ClSnMnCo}(\text{CO})_3^+$      | 353 | 6,8                       |                                  |     |                           |
| $\text{ClSnMnCo}_2^+$                 | 328 | 39,4                      |                                  |     |                           |

Tab. 18 : Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von  
 $\text{ClSn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{L}][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  ( $\text{L} = \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ ) ( XI )

| Ion                                           | m/e | rel. In-<br>tens. in<br>% | Ion                          | m/e | rel. In-<br>tens. in<br>% |
|-----------------------------------------------|-----|---------------------------|------------------------------|-----|---------------------------|
| $\text{ClSnMnCo}_2\text{L}(\text{CO})_{11}^+$ | 802 | 2,6                       | $\text{MnL}(\text{CO})_4^+$  | 333 | 5,3                       |
| $\text{ClSnMnCo}_2\text{L}(\text{CO})_{10}^+$ | 774 | 3,3                       | $\text{ClSnCo}_2\text{Mn}^+$ | 328 | 3,3                       |
| $\text{ClSnMnCo}_2\text{L}(\text{CO})_9^+$    | 746 | 2,0                       | $\text{MnL}(\text{CO})_3^+$  | 305 | 4,6                       |
| $\text{ClSnMnCo}_2\text{L}(\text{CO})_8^+$    | 718 | 7,3                       | $\text{MnL}(\text{CO})_2^+$  | 277 | 6,0                       |
| $\text{ClSnMnCo}_2\text{L}(\text{CO})_7^+$    | 690 | 4,0                       | $\text{MnL}(\text{CO})^+$    | 249 | 4,0                       |
| $\text{ClSnMnCo}_2\text{L}(\text{CO})_6^+$    | 662 | 7,3                       | $\text{MnL}^+$               | 221 | 29,3                      |
| $\text{ClSnMnCo}_2\text{L}(\text{CO})_5^+$    | 634 | 6,0                       | $\text{Co}(\text{CO})_4^+$   | 171 | 40,0                      |
| $\text{ClSnMnCo}_2\text{L}(\text{CO})_4^+$    | 610 | 7,3                       | $\text{Co}(\text{CO})_3^+$   | 143 | 60,0                      |
| $\text{ClSnMnCo}_2\text{L}(\text{CO})_3^+$    | 578 | 14,0                      | $\text{Co}(\text{CO})_2^+$   | 115 | 33,3                      |
| $\text{ClSnMnCo}_2\text{L}(\text{CO})_2^+$    | 550 | 8,6                       | $\text{Co}(\text{CO})^+$     | 87  | 33,3                      |
| $\text{ClSnMnCo}_2\text{L}(\text{CO})^+$      | 522 | 8,6                       | $\text{Co}^+$                | 59  | 46,6                      |
| $\text{ClSnMnCo}_2\text{L}^+$                 | 494 | 12,6                      | $\text{Mn}^+$                | 55  | 100,0                     |

Tab. 19: Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von  
 $\text{ClSn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  ( $\text{Cp} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ ) (XII)

| Ion                                  | m/e | rel. Intens. in % | Ion                                 | m/e | rel. Intens. in % |
|--------------------------------------|-----|-------------------|-------------------------------------|-----|-------------------|
| $\text{ClSnFeCpCo}_2(\text{CO})_9^+$ | 646 | < 1               | $\text{ClSnFeCpCo}(\text{CO})_2^+$  | 391 | 3,1               |
| $\text{ClSnFeCpCo}_2(\text{CO})_8^+$ | 618 | < 1               | $\text{ClSnFeCpCo}(\text{CO})^+$    | 363 | 4,5               |
| $\text{ClSnFeCpCo}_2(\text{CO})_7^+$ | 590 | < 1               | $\text{ClSnFeCpCo}^+$               | 335 | 2,9               |
| $\text{ClSnFeCpCo}_2(\text{CO})_6^+$ | 562 | < 1               | $\text{SnCo}_2^+$                   | 238 | 8,4               |
| $\text{ClSnFeCpCo}_2(\text{CO})_5^+$ | 534 | < 1               | $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}^+$ | 177 | 20,9              |
| $\text{ClSnFeCpCo}_2(\text{CO})_4^+$ | 506 | < 1               | $\text{Co}(\text{CO})_4^+$          | 171 | 1,7               |
| $\text{ClSnFeCpCo}(\text{CO})_6^+$   | 503 | 1,8               | $\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^+$   | 149 | 14,5              |
| $\text{ClSnFeCpCo}_2(\text{CO})_3^+$ | 478 | 1,5               | $\text{Co}(\text{CO})_3^+$          | 143 | 4,5               |
| $\text{ClSnFeCpCo}(\text{CO})_5^+$   | 475 | < 1               | $\text{FeCp}^+$                     | 121 | 80,6              |
| $\text{ClSnFeCpCo}_2(\text{CO})_2^+$ | 450 | 2,1               | $\text{Co}(\text{CO})_2^+$          | 115 | 13,5              |
| $\text{ClSnFeCpCo}(\text{CO})_4^+$   | 447 | 1,0               | $\text{Co}(\text{CO})^+$            | 87  | 16,4              |
| $\text{ClSnFeCpCo}_2(\text{CO})^+$   | 422 | 3,7               | $\text{Co}^+$                       | 59  | 33,8              |
| $\text{ClSnFeCpCo}(\text{CO})_3^+$   | 419 | 2,4               | $\text{Fe}^+$                       | 56  | 100,0             |
| $\text{ClSnFeCpCo}_2^+$              | 394 | 8,4               |                                     |     |                   |

Tab. 20: Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von  
 $\text{ClSn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2[\text{Co}(\text{CO})_4]^+$  (XV)

| Ion                                                  | m/e | rel. Intens. in % | Ion                                       | m/e | rel. Intens. in % |
|------------------------------------------------------|-----|-------------------|-------------------------------------------|-----|-------------------|
| $\text{ClSnFe}_2\text{Cp}_2\text{Co}(\text{CO})_7^+$ | 652 | < 1               | $\text{SnFe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_2^+$ | 418 | 1,8               |
| $\text{ClSnFe}_2\text{Cp}_2\text{Co}(\text{CO})_6^+$ | 624 | < 1               | $\text{SnFe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})^+$   | 390 | < 1               |
| $\text{ClSnFe}_2\text{Cp}_2\text{Co}(\text{CO})_5^+$ | 596 | 2,0               | $\text{SnFe}_2\text{Cp}_2^+$              | 362 | 1,4               |
| $\text{ClSnFe}_2\text{Cp}_2\text{Co}(\text{CO})_4^+$ | 568 | 1,0               | $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}^+$       | 177 | 14,0              |
| $\text{ClSnFe}_2\text{Cp}_2\text{Co}(\text{CO})_3^+$ | 540 | 1,8               | $\text{Co}(\text{CO})_4^+$                | 171 | 1,9               |
| $\text{ClSnFe}_2\text{Cp}_2\text{Co}(\text{CO})_2^+$ | 512 | 9,5               | $\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^+$         | 149 | 11,3              |
| $\text{ClSnFe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4^+$          | 509 | 28,6              | $\text{Co}(\text{CO})_3^+$                | 143 | 6,7               |
| $\text{ClSnFe}_2\text{Cp}_2\text{Co}(\text{CO})^+$   | 484 | 8,2               | $\text{FeCp}^+$                           | 121 | 100,0             |
| $\text{SnFe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4^+$            | 474 | < 1               | $\text{Co}(\text{CO})_2^+$                | 115 | 8,0               |
| $\text{ClSnFe}_2\text{Cp}_2\text{Co}^+$              | 456 | 8,2               | $\text{Co}(\text{CO})^+$                  | 87  | 7,3               |
| $\text{ClSnFe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_2^+$          | 453 | 4,1               | $\text{Co}^+$                             | 59  | 35,3              |
| $\text{SnFe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3^+$            | 446 | 1,2               | $\text{Fe}^+$                             | 56  | 76,6              |

Tab. 21: Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von  
 $\text{ClSn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]$  ( $\text{L} = \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ ) (XVI)

| Ion                                                   | m/e | rel. Intens. in % | Ion                                         | m/e | rel. Intens. in % |
|-------------------------------------------------------|-----|-------------------|---------------------------------------------|-----|-------------------|
| $\text{ClSnFe}_2\text{Cp}_2\text{CoL}(\text{CO})_6^+$ | 790 | < 1               | $\text{SnFe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4^+$   | 474 | < 1               |
| $\text{ClSnFe}_2\text{Cp}_2\text{CoL}(\text{CO})_5^+$ | 762 | < 1               | $\text{ClSnFe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_2^+$ | 453 | 3, 4              |
| $\text{ClSnFe}_2\text{Cp}_2\text{CoL}(\text{CO})_4^+$ | 734 | < 1               | $\text{SnFe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3^+$   | 446 | 2, 3              |
| $\text{ClSnFe}_2\text{Cp}_2\text{CoL}(\text{CO})_3^+$ | 706 | < 1               | $\text{SnFe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_2^+$   | 418 | 3, 3              |
| $\text{ClSnFe}_2\text{Cp}_2\text{CoL}(\text{CO})_2^+$ | 678 | < 1               | $\text{SnFe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})^+$     | 390 | 1, 6              |
| $\text{ClSnFe}_2\text{Cp}_2\text{CoL}(\text{CO})^+$   | 650 | < 1               | $\text{SnFe}_2\text{Cp}_2^+$                | 362 | 6, 9              |
| $\text{ClSnFeCpCoL}(\text{CO})_5^+$                   | 641 | < 1               | $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}^+$         | 177 | 57, 5             |
| $\text{ClSnFe}_2\text{Cp}_2\text{CoL}^+$              | 622 | < 1               | $\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}^+$           | 149 | 29, 5             |
| $\text{ClSnFeCpCoL}(\text{CO})_3^+$                   | 585 | < 1               | $\text{FeCp}^+$                             | 121 | 100, 0            |
| $\text{ClSnFeCpCoL}(\text{CO})_2^+$                   | 557 | < 1               | $\text{Co}^+$                               | 59  | 21, 5             |
| $\text{ClSnFeCpCoL}(\text{CO})^+$                     | 529 | < 1               | $\text{Fe}^+$                               | 56  | 80, 9             |
| $\text{ClSnFe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4^+$           | 509 | 9, 2              |                                             |     |                   |

## 2. Diskussion der Schwingungsspektren der neuen Chloro-tris-(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Verbindungen (Tab. 23-34)

Die Schwingungsspektren der Chloro-tris(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Verbindungen sind ebenso wie die der Dichloro-bis(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Komplexe durch eine Vielzahl von Banden im Bereich der Valenzschwingungen endständiger CO-Gruppen gekennzeichnet. Lassen sich bei den Dichloro-Verbindungen die  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen in einzelnen Fällen noch zuordnen, so ist dies bei den Monochloro-Komplexen, bei denen drei Carbonylmetallatreste an das Zinn gebunden sind, nicht mehr möglich. Es erscheint daher zweckmäßig, die kurzwelligen IR-Daten lediglich in tabellarischer Form anzugeben.

Am Beispiel des  $\text{ClSn}[\text{Re}(\text{CO})_5]_2[\text{Co}(\text{CO})_4]$  (IX) läßt sich in eindrucksvoller Weise zeigen, wie schwierig solche Schwingungsspektren im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich zu interpretieren sind. So zeigt das Festkörperspektrum (Abb. 4, Tab. 24) von IX 10  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen, das  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungsspektrum dagegen nur 7 Banden. Im Ramanspektrum (Abb. 5, Tab. 24) können dagegen 13  $\nu(\text{CO})$ -Banden beobachtet werden.

In den Tab. 26 - 34 erscheinen auch die in den KBr-Festkörperspektren auftretenden Absorptionen der Liganden  $\text{PEt}_2\text{Ph}$ , ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) und  $\text{NO}$ . Allerdings sind die  $\nu(\text{CH})$ -Valenzschwingungen nicht in diese Tabellen aufgenommen, da sie nur als äußerst schwache Banden zu beobachten sind. Darüber hinaus wird auch auf die Angabe der  $\delta(\text{MCO})$ -,  $\delta(\text{MNO})$ -,  $\nu(\text{MC})$ - und  $\nu(\text{MN})$ -Schwingungen verzichtet, da sie keinerlei Informationsgehalt besitzen.

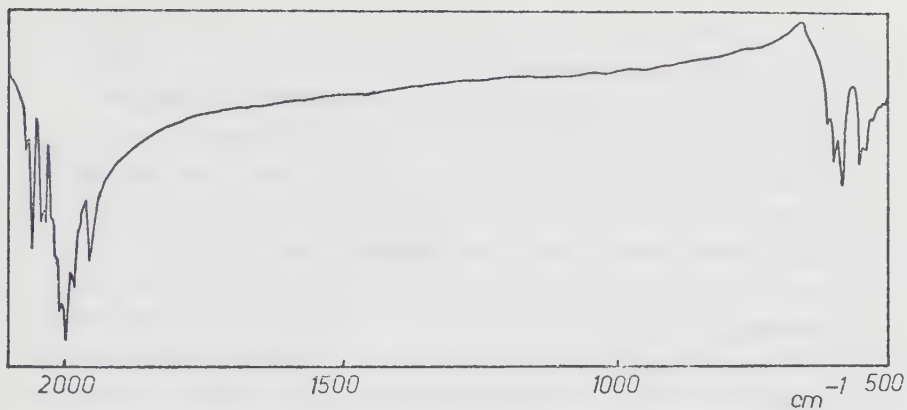


Abb. 4: KBr-Festkörperspektrum von  $\text{ClSn}[\text{Re}(\text{CO})_5]_2[\text{Co}(\text{CO})_4]$ . (IX) (Tab. 24)

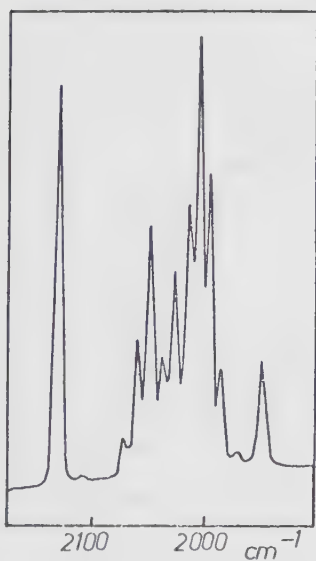


Abb. 5: Ramanspektrum von  
 $\text{ClSn}[\text{Re}(\text{CO})_5]_2[\text{Co}(\text{CO})_4]$   
(IX) im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich.  
(Tab. 24)

In den Polyäthylen-Festkörperspektren sämtlicher Chloro-tris(carbonylmetallato)-zinn(IV) - Verbindungen beobachtet man zwischen 320 und  $260\text{ cm}^{-1}$  eine intensive  $\nu(\text{SnCl})$ -Absorption. Dabei können zusätzlich zwei schwache Banden in diesem Bereich auftreten, die jedoch eindeutig auf Zersetzungsprodukte infolge der Temperaturerhöhung beim Preßvorgang zurückzuführen sind. Hierbei handelt es sich vermutlich um Dichloro-bis(carbonylmetallato)-zinn(IV)- Verbindungen, wie sie auch im Massenspektrometer bei höherer Temperatur nachgewiesen werden konnten. Daß diese minimalen Verunreinigungen auf sekundäre Effekte zurückzuführen sind, geht eindeutig aus den Lösungsspektren hervor, da z. B. das in Benzol gelöste  $\text{ClSn}[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)][\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]_2$  (XIII) diese zusätzlichen Banden nicht aufweist.

Die Aufnahme der Polyäthylen-Festkörperspektren ist deshalb von ausschlaggebender Bedeutung, weil sich nur aus den Sn-Übergangsmetall-

Tab. 22 : IR- und ramanaktive  $\nu(\text{SnM})$ -Schwingungen

|                                                                                                                            | $\nu(\text{SnM})$ - Schwingungen |                       |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|-----------------------|
|                                                                                                                            | IR - aktiv                       | Raman-aktiv           |
| $\text{Cl} - \text{Sn} \begin{cases} \nearrow \text{M}_1 \\ \longrightarrow \text{M}_1 \\ \searrow \text{M}_2 \end{cases}$ | $\nu_a(\text{SnM}_1)$            | $\nu_a(\text{SnM}_1)$ |
|                                                                                                                            | $\nu_s(\text{SnM}_1)$            | $\nu_s(\text{SnM}_1)$ |
|                                                                                                                            | $\nu(\text{SnM}_2)$              | $\nu(\text{SnM}_2)$   |
| $\text{Cl} - \text{Sn} \begin{cases} \nearrow \text{M}_1 \\ \longrightarrow \text{M}_2 \\ \searrow \text{M}_3 \end{cases}$ | $\nu(\text{SnM}_1)$              | $\nu(\text{SnM}_1)$   |
|                                                                                                                            | $\nu(\text{SnM}_2)$              | $\nu(\text{SnM}_2)$   |
|                                                                                                                            | $\nu(\text{SnM}_3)$              | $\nu(\text{SnM}_3)$   |

Schwingungen Aussagen über die Struktur des Metallgerüsts der neuen Chloro-tris(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Verbindungen machen lassen. Wie aus Tab. 23 ersichtlich, lassen sich bei den Verbindungen, bei denen zwei verschiedene Übergangsmetalle an das Sn gebunden sind, die symmetrische und asymmetrische  $\nu(\text{SnM}_1)$  ramanspektroskopisch unterscheiden. (Im allgemeinen wird die  $\nu_a(\text{SnM}_1)$  nur im FIR-Spektrum beobachtet). Wegen der Zersetzlichkeit im Laserstrahl können jedoch nicht alle Komplexe vermessen werden. Die Aufnahme der langwelligen Ramanspektren ist im allgemeinen leichter möglich, da im kurzwelligen Bereich infolge CO-Abspaltung keine brauchbaren Spektren erhalten werden können.

Bei sämtlichen Verbindungen lassen sich die gemäß Tab. 22 zu erwartenden Sn-Übergangsmetall-Schwingungen beobachten und zuordnen. Lediglich beim  $\text{ClSn}[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2[\text{Co}(\text{CO})_4]$  (XVII) (Tab. 32) treten nicht die erwarteten drei Banden auf, sondern infolge von Überlagerungen nur zwei relativ breite Absorptionen. Die Aufnahme von FIR-Lösungsspektren im Bereich unter  $250\text{ cm}^{-1}$  ist wegen der schlechten Löslichkeit in den wenigen geeigneten Solventien nicht möglich.

Aus den Schwingungsspektren der Chloro-tris(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Verbindungen kann eindeutig gefolgert werden, daß jeweils ein Cl-Atom

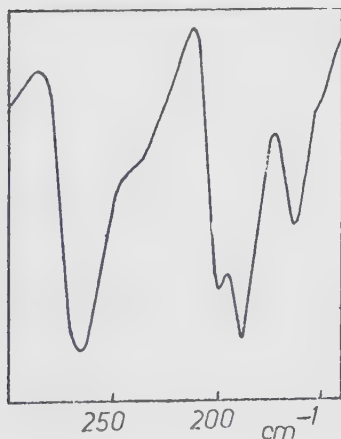
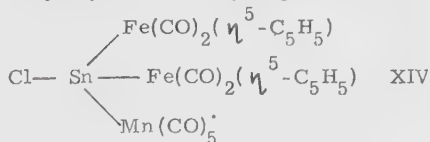


Abb. 6 :

Polyäthylen-Festkörperspektrum von



im Bereich von  $150\text{ bis }300\text{ cm}^{-1}$   
(Tab. 29).

und drei Carbonylmetallatreste in einer verzerrt tetraedrischen Anordnung an das Sn gebunden sind. Ein für diese Verbindungsklasse charakteristisches Spektrum zeigt Abb. 6.

Tab. 23 : Charakteristische Banden im IR- und Raman-Spektrum  
von  $\text{ClSn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2[\text{Co}(\text{CO})_4]$  ( VIII )

| Verbindung                                                                                                                                                | IR                                  |            | Raman    | Zuordnung            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|------------|----------|----------------------|
|                                                                                                                                                           | Lsg. /<br>$\text{C}_6\text{H}_{12}$ | fest/KBr   | fest     |                      |
| $\text{Cl} - \text{Sn} \begin{cases} \nearrow \text{Mn}(\text{CO})_5 \\ \text{---} \text{Mn}(\text{CO})_5 \\ \searrow \text{Co}(\text{CO})_4 \end{cases}$ | 2085 m-st                           | 2100 st    | 2101 m   | $\nu(\text{CO})$     |
|                                                                                                                                                           | 2080 Sch                            |            |          |                      |
|                                                                                                                                                           | 2045 Sch                            | 2060 sst b |          |                      |
|                                                                                                                                                           | 2033 sst                            |            |          |                      |
|                                                                                                                                                           | 2020 Sch                            |            | 2025 s-m |                      |
|                                                                                                                                                           | 1982 Sch                            | 1970 Sch   | 2011 st  |                      |
|                                                                                                                                                           | xx) 297 s-m                         | x) 298 st  | 1986 m   | $\nu(\text{SnCl})$   |
|                                                                                                                                                           |                                     | 178 m-st   | 300 s    | $\nu_s(\text{SnMn})$ |
|                                                                                                                                                           |                                     | 168 st     | 177 m    | $\nu_a(\text{SnMn})$ |
|                                                                                                                                                           |                                     | 158 m-st   | 162 m    | $\nu(\text{SnCo})$   |

xx) in Nujol    x) in Polyäthylen

Tab. 24: Charakteristische Banden im IR- und Raman-Spektrum  
von  $\text{ClSn}[\text{Re}(\text{CO})_5]_2[\text{Co}(\text{CO})_4]$  (IX)

| Verbindung                                                                                                                                                | IR                                 |          | Raman     | Zuordnung            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|----------|-----------|----------------------|
|                                                                                                                                                           | Lsg. /<br>$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | fest/KBr | fest      |                      |
| $\text{Cl} - \text{Sn} \begin{cases} \nearrow \text{Re}(\text{CO})_5 \\ \text{---} \text{Re}(\text{CO})_5 \\ \searrow \text{Co}(\text{CO})_4 \end{cases}$ | 2138 ss                            | 2130 s   | 2133 sst  | $\nu(\text{CO})$     |
|                                                                                                                                                           | 2115 m-st                          | 2115 m   | 2113 ss   |                      |
|                                                                                                                                                           | 2080 m                             | 2080 s   |           |                      |
|                                                                                                                                                           |                                    | 2070 s   | 2074 ss   |                      |
|                                                                                                                                                           | 2058 Sch                           |          | 2061 s    |                      |
|                                                                                                                                                           |                                    |          | 2050 m    |                      |
|                                                                                                                                                           | 2040 sst                           | 2040 Sch | 2038 s    |                      |
|                                                                                                                                                           |                                    | 2030 Sch | 2027 s-m  |                      |
|                                                                                                                                                           |                                    | 2015 Sch | 2015 m    |                      |
|                                                                                                                                                           | 2012 st                            |          | 2006, sst |                      |
|                                                                                                                                                           |                                    | 1996 st  | 1997 m    |                      |
|                                                                                                                                                           |                                    | 1985 m   | 1986 s    |                      |
|                                                                                                                                                           |                                    |          | 1970 ss   |                      |
|                                                                                                                                                           | 1975 s                             | 1955 m   | 1950 s    |                      |
|                                                                                                                                                           |                                    | x) 293 s | 290 s     | $\nu(\text{SnCl})$   |
|                                                                                                                                                           |                                    | 285 s    |           |                      |
|                                                                                                                                                           |                                    | 216 s    |           |                      |
|                                                                                                                                                           |                                    | 197 s    |           |                      |
|                                                                                                                                                           |                                    | 176 m b  | 176 st    | $\nu_s(\text{SnRe})$ |
|                                                                                                                                                           |                                    | 166 m    |           | $\nu_a(\text{SnRe})$ |
|                                                                                                                                                           |                                    | 161 Sch  | 161 st    | $\nu(\text{SnCo})$   |

x) in Polyäthylen

Tab. 25 : Charakteristische Banden im IR-Spektrum von  
 $\text{ClSn}[\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  ( X )

| Verbindung                                                                                                                                                | IR                |           | Zuordnung          |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-----------|--------------------|
|                                                                                                                                                           | Lsg. /<br>n-Hexan | fest/KBr  |                    |
| $\begin{array}{c} \text{Mn}(\text{CO})_5 \\ \diagup \\ \text{Cl} - \text{Sn} - \text{Co}(\text{CO})_4 \\ \diagdown \\ \text{Co}(\text{CO})_4 \end{array}$ | 2120 ss           | 2120 Sch  | $\nu(\text{CO})$   |
|                                                                                                                                                           |                   | 2100 st   |                    |
|                                                                                                                                                           | 2090 m            | 2090 Sch  |                    |
|                                                                                                                                                           | 2080 Sch          |           |                    |
|                                                                                                                                                           | 2070 Sch          |           |                    |
|                                                                                                                                                           |                   | 2060 m    |                    |
|                                                                                                                                                           | 2045 Sch          | 2050 Sch  |                    |
|                                                                                                                                                           | 2040 Sch          | 2038 m    |                    |
|                                                                                                                                                           | 2033 st           | 2030 Sch  |                    |
|                                                                                                                                                           | 2027 st           | 2020 Sch  |                    |
|                                                                                                                                                           | 2015 m            | 2005 sst  |                    |
|                                                                                                                                                           | 1997 ss           | 1995 sst  |                    |
|                                                                                                                                                           | 1990 ss           |           |                    |
|                                                                                                                                                           |                   | 1975 m    |                    |
|                                                                                                                                                           |                   | x) 311 st | $\nu(\text{SnCl})$ |
|                                                                                                                                                           |                   | 198 ss    | $\nu(\text{SnMn})$ |
|                                                                                                                                                           |                   | 178 Sch   | $\nu(\text{SnCo})$ |
|                                                                                                                                                           |                   | 169 st    | $\nu(\text{SnCo})$ |

x) in Polyäthylen

Tab. 26 : Charakteristische Banden im IR-Spektrum von  
 $\text{ClSn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{L}]_2[\text{Co}(\text{CO})_4]_{-2}$  ( $\text{L} = \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ ) (XI)

| Verbindung                                                                                                                           | IR                                 |          | Zuordnung               |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|----------|-------------------------|
|                                                                                                                                      | Lsg. /<br>$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | fest/KBr |                         |
| $\text{Cl} - \text{Sn} \begin{cases} \text{Mn}(\text{CO})_4\text{L} \\ \text{Co}(\text{CO})_4 \\ \text{Co}(\text{CO})_4 \end{cases}$ | 2100 s                             | 2100 st  |                         |
|                                                                                                                                      | 2080 s                             | 2080 m   |                         |
|                                                                                                                                      | 2070 s                             | 2065 m   |                         |
|                                                                                                                                      | 2060 s                             | 2055 s   |                         |
|                                                                                                                                      | 2040 Sch                           | 2043 m   | $\nu(\text{CO})$        |
|                                                                                                                                      | 2015 Sch                           | 2010 Sch |                         |
|                                                                                                                                      | 2010 sst                           | 2000 sst |                         |
|                                                                                                                                      |                                    | 1983 sst |                         |
|                                                                                                                                      | 1962 st                            | 1965 sst |                         |
|                                                                                                                                      |                                    | 1950 Sch |                         |
|                                                                                                                                      |                                    | 1486 ss  | $\nu(\text{CC})$        |
|                                                                                                                                      |                                    | 1460 ss  | $\delta_a(\text{CH}_3)$ |
|                                                                                                                                      |                                    | 1438 ss  | $\nu(\text{CC})$        |
|                                                                                                                                      |                                    | 1425 ss  | $\delta(\text{CH}_2)$   |
|                                                                                                                                      |                                    | 1388 ss  | $\delta_s(\text{CH}_3)$ |
|                                                                                                                                      | xx) 321 s                          | x) 317 m | $\nu(\text{SnCl})$      |
|                                                                                                                                      |                                    | 309 m    |                         |
|                                                                                                                                      |                                    | 192 m    | $\nu(\text{SnMn})$      |
|                                                                                                                                      |                                    | 166 s    | $\nu(\text{SnCo})$      |
|                                                                                                                                      |                                    | 158 s-m  | $\nu(\text{SnCo})$      |

xx) in Benzol x) in Polyäthylen

Tab. 27 : Charakteristische Banden im IR-Spektrum von  
 $\text{ClSn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  ( $\text{Cp} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ ) ( XII )

| Verbindung                                                                                                                                                            | IR                        |           | Zuordnung                                                                                       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                                                                                                       | Lsg. /<br>$\text{CHCl}_3$ | fest/KBr  |                                                                                                 |
| $\text{Cl}-\text{Sn} \begin{cases} \nearrow \text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp} \\ \longrightarrow \text{Co}(\text{CO})_4 \\ \searrow \text{Co}(\text{CO})_4 \end{cases}$ | 2100 m                    | 2103 m    | $\nu(\text{CO})$                                                                                |
|                                                                                                                                                                       | 2080 s                    | 2080 m    |                                                                                                 |
|                                                                                                                                                                       | 2045 Sch                  | 2037 m    |                                                                                                 |
|                                                                                                                                                                       | 2033 st                   |           |                                                                                                 |
|                                                                                                                                                                       | 2023 Sch                  | 2021 m-st |                                                                                                 |
|                                                                                                                                                                       | 2007 Sch                  | 2003 m-st |                                                                                                 |
|                                                                                                                                                                       |                           | 1995 Sch  |                                                                                                 |
|                                                                                                                                                                       |                           | 1987 st   |                                                                                                 |
|                                                                                                                                                                       |                           | 1973 m    |                                                                                                 |
|                                                                                                                                                                       |                           | 1963 st   |                                                                                                 |
|                                                                                                                                                                       |                           | 1958 Sch  | $\nu(\text{CC})$                                                                                |
|                                                                                                                                                                       |                           | 1425 ss   |                                                                                                 |
|                                                                                                                                                                       |                           | 1420 ss   | $\gamma(\text{CH})$                                                                             |
|                                                                                                                                                                       |                           | 860 s     |                                                                                                 |
|                                                                                                                                                                       |                           | 810 ss    | $\nu(\text{SnCl})$<br>Cp-tilt<br>$\nu(\text{SnFe})$<br>$\nu(\text{SnCo})$<br>$\nu(\text{SnCo})$ |
|                                                                                                                                                                       |                           | x) 291 st |                                                                                                 |
|                                                                                                                                                                       |                           | 222 s     |                                                                                                 |
|                                                                                                                                                                       |                           | 200 s     |                                                                                                 |
|                                                                                                                                                                       |                           | 170 s-m   |                                                                                                 |
|                                                                                                                                                                       |                           | 164 Sch   |                                                                                                 |

x) in Polyäthylen

Tab. 28 : Charakteristische Banden im IR- und Raman-Spektrum  
von  $\text{ClSn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}][\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]_2$  ( XIII )

| Verbindung                                                                                                                                                                           | IR                        |           | Raman<br>fest | Zuordnung                         |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|-----------|---------------|-----------------------------------|
|                                                                                                                                                                                      | Lsg. /<br>$\text{CHCl}_3$ | fest/KBr  |               |                                   |
| $\text{Cl} - \text{Sn} \begin{cases} \nearrow \text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp} \\ \text{---} \text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO} \\ \searrow \text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO} \end{cases}$ | 2080 m                    | 2080 m    |               |                                   |
|                                                                                                                                                                                      | 2061 st                   | 2060 s-m  |               | $\nu(\text{CO})$                  |
|                                                                                                                                                                                      | 2022 m-st                 | 2020 Sch  |               |                                   |
|                                                                                                                                                                                      | 1989 sst                  | 2000 st   |               |                                   |
|                                                                                                                                                                                      |                           | 1976 sst  |               |                                   |
|                                                                                                                                                                                      | 1805 Sch                  | 1800 Sch  |               | $\nu(\text{NO})$                  |
|                                                                                                                                                                                      | 1772 m                    | 1770 m    |               |                                   |
|                                                                                                                                                                                      |                           | 1425 ss   |               | $\nu(\text{CC})$                  |
|                                                                                                                                                                                      |                           | 1413 ss   |               |                                   |
|                                                                                                                                                                                      |                           | 860 s     |               | $\gamma(\text{CH})$               |
|                                                                                                                                                                                      | xx) 320 s                 | x) 315 st | 315 s         | $\nu(\text{SnCl})$                |
|                                                                                                                                                                                      |                           | 302 st    |               |                                   |
|                                                                                                                                                                                      |                           | 288 st    |               |                                   |
|                                                                                                                                                                                      |                           | 223 m-st  | 227 m         | Cp-tilt                           |
|                                                                                                                                                                                      |                           | 203 m-st  | 208 s         | $\nu_s(\text{SnFe})^{\text{xxx}}$ |
|                                                                                                                                                                                      |                           | 185 m     | 189 st        | $\nu(\text{SnFe})^{\text{xxxx}}$  |
|                                                                                                                                                                                      |                           | 168 st    |               | $\nu_a(\text{SnFe})^{\text{xxx}}$ |

x) in Polyäthylen

xx) in Benzol

xxx) aus der  $\text{Sn-Fe}(\text{CO})_3\text{NO}$ -Bindung

xxxx) aus der  $\text{Sn-Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ -Bindung

Tab. 29 : Charakteristische Banden im IR-Spektrum von  
 $\text{ClSn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  ( XIV )

| Verbindung                                                                                                                                                                | IR                                 |           | Zuordnung           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|-----------|---------------------|
|                                                                                                                                                                           | Lsg. /<br>$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | fest/KBr  |                     |
| $\text{Cl}-\text{Sn} \begin{cases} \nearrow \text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp} \\ \text{---} \text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp} \\ \searrow \text{Mn}(\text{CO})_5 \end{cases}$ | 2110 ss                            |           |                     |
|                                                                                                                                                                           | 2090 s                             | 2085 m-st |                     |
|                                                                                                                                                                           | 2025 Sch                           | 2030 Sch  |                     |
|                                                                                                                                                                           | 2010 m                             | 2010 st   |                     |
|                                                                                                                                                                           | 1995 Sch                           | 1985 st   |                     |
|                                                                                                                                                                           |                                    | 1973 m    | $\nu(\text{CO})$    |
|                                                                                                                                                                           | 1960 s                             |           |                     |
|                                                                                                                                                                           |                                    | 1945 m    |                     |
|                                                                                                                                                                           |                                    | 1935 Sch  |                     |
|                                                                                                                                                                           |                                    | 1927 s    |                     |
|                                                                                                                                                                           |                                    | 1430 ss   |                     |
|                                                                                                                                                                           |                                    | 1420 ss   | $\nu(\text{CC})$    |
|                                                                                                                                                                           |                                    | 1415 ss   |                     |
|                                                                                                                                                                           |                                    | 845 s     |                     |
|                                                                                                                                                                           |                                    | 832 s     | $\gamma(\text{CH})$ |
|                                                                                                                                                                           |                                    | x) 266 st | $\nu(\text{SnCl})$  |
|                                                                                                                                                                           |                                    | 237 Sch   | Cp-tilt             |
|                                                                                                                                                                           |                                    | 200 m     | $\nu(\text{SnFe})$  |
|                                                                                                                                                                           |                                    | 188 m-st  | $\nu(\text{SnFe})$  |
|                                                                                                                                                                           |                                    | 162 s-m   | $\nu(\text{SnMn})$  |

x) in Polyäthylen

Tab. 30 : Charakteristische Banden im IR- und Raman-Spektrum  
von  $\text{ClSn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2[\text{Co}(\text{CO})_4]$  (XV)

| Verbindung                                                                                                                                                                  | IR                        |           | Raman<br>fest | Zuordnung            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|-----------|---------------|----------------------|
|                                                                                                                                                                             | Lsg. /<br>$\text{CHCl}_3$ | fest/KBr  |               |                      |
| $\begin{array}{c} \text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp} \\ \diagup \\ \text{Cl} - \text{Sn} - \text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp} \\ \diagdown \\ \text{Co}(\text{CO})_4 \end{array}$ | 2100 Sch                  |           | 2100 s        |                      |
|                                                                                                                                                                             | 2077 st                   | 2080 m-st | 2064 s b      |                      |
|                                                                                                                                                                             | 2023 Sch                  | 2022 st   |               |                      |
|                                                                                                                                                                             | 2012 Sch                  | 2003 Sch  |               |                      |
|                                                                                                                                                                             | 2002 sst                  | 1995 sst  |               |                      |
|                                                                                                                                                                             |                           | 1985 Sch  |               | $\nu(\text{CO})$     |
|                                                                                                                                                                             |                           | 1972 sst  |               |                      |
|                                                                                                                                                                             | 1967 st                   | 1967 sst  |               |                      |
|                                                                                                                                                                             |                           | 1954 sst  |               |                      |
|                                                                                                                                                                             |                           | 1948 sst  |               |                      |
|                                                                                                                                                                             |                           | 1427 s-m  |               |                      |
|                                                                                                                                                                             |                           | 1416 s-m  |               | $\nu(\text{CC})$     |
|                                                                                                                                                                             |                           | 855 m     |               |                      |
|                                                                                                                                                                             |                           | 850 Sch   |               | $\gamma(\text{CH})$  |
|                                                                                                                                                                             |                           | 814 s-m   |               |                      |
|                                                                                                                                                                             | x) 268 s-m                | x) 272 st | 285 st        | $\nu(\text{SnCl})$   |
|                                                                                                                                                                             |                           | 205 st    |               | $\nu_a(\text{SnFe})$ |
|                                                                                                                                                                             |                           | 191 st    | 195 s-m       | $\nu_s(\text{SnFe})$ |
|                                                                                                                                                                             |                           | 162 st    | 162 st        | $\nu(\text{SnCo})$   |

x) in Nujol

Tab. 31 : Charakteristische Banden im IR-Spektrum von  
 $\text{ClSn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]$  (L =  $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ ) (XVI)

| Verbindung                                                                                                                                                                          | IR                                                                                    |                                                                                                                          | Zuordnung                                                                                       |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                                                                                                                     | Lsg. /<br>$\text{CH}_2\text{Cl}_2$                                                    | fest/KBr                                                                                                                 |                                                                                                 |
| $\text{Cl} - \text{Sn} \begin{cases} \nearrow \text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp} \\ \text{---} \text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp} \\ \searrow \text{Co}(\text{CO})_3\text{L} \end{cases}$ | $\begin{cases} 2039 \text{ Sch} \\ 2020 \text{ s-m} \end{cases}$                      | $\begin{cases} 2027 \text{ Sch} \\ 2017 \text{ m} \end{cases}$                                                           | $\nu(\text{CO})$                                                                                |
|                                                                                                                                                                                     | $\begin{cases} 1996 \text{ m-st} \\ 1983 \text{ Sch} \\ 1957 \text{ sst} \end{cases}$ | $\begin{cases} 1987 \text{ st} \\ 1978 \text{ st} \\ 1955 \text{ sst} \\ 1933 \text{ st} \\ 1914 \text{ st} \end{cases}$ |                                                                                                 |
|                                                                                                                                                                                     |                                                                                       | 1461 ss                                                                                                                  | $\nu(\text{CC})$<br>$+$<br>$\delta(\text{CH}_3)$<br>$+$<br>$\delta(\text{CH}_2)$                |
|                                                                                                                                                                                     |                                                                                       | 1436 ss                                                                                                                  |                                                                                                 |
|                                                                                                                                                                                     |                                                                                       | 1430 ss                                                                                                                  |                                                                                                 |
|                                                                                                                                                                                     |                                                                                       | 1415 ss                                                                                                                  |                                                                                                 |
|                                                                                                                                                                                     |                                                                                       | 1383 ss                                                                                                                  | $\nu(\text{SnCl})$<br>Cp-tilt<br>$\nu(\text{SnFe})$<br>$\nu(\text{SnFe})$<br>$\nu(\text{SnCo})$ |
|                                                                                                                                                                                     | xx) 273 s-m                                                                           | x) 296 m                                                                                                                 |                                                                                                 |
|                                                                                                                                                                                     |                                                                                       | 267 sst                                                                                                                  |                                                                                                 |
|                                                                                                                                                                                     |                                                                                       | 233 m                                                                                                                    |                                                                                                 |
|                                                                                                                                                                                     |                                                                                       | 200 st                                                                                                                   |                                                                                                 |
|                                                                                                                                                                                     |                                                                                       | 188 st                                                                                                                   |                                                                                                 |
|                                                                                                                                                                                     |                                                                                       | 159 m-st                                                                                                                 |                                                                                                 |

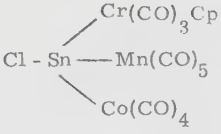
xx) in Benzol    x) in Polyäthylen

Tab. 32 : Charakteristische Banden im IR-Spektrum von  $\text{ClSn}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2[\text{Co}(\text{CO})_4]$  (XVII)

| Verbindung                                                                                                                                                                            | IR                     |           | Zuordnung          |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|-----------|--------------------|
|                                                                                                                                                                                       | Lsg. / $\text{CHCl}_3$ | fest/KBr  |                    |
| $  \begin{array}{c}  \text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp} \\  \diagup \\  \text{Cl} - \text{Sn} - \text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp} \\  \diagdown \\  \text{Co}(\text{CO})_4  \end{array}  $ | 2105 s                 | 2090 m    | $\nu(\text{CO})$   |
|                                                                                                                                                                                       | 2080 s                 | 2080 m    |                    |
|                                                                                                                                                                                       | 2035 st                | 2033 Sch  |                    |
|                                                                                                                                                                                       | 2015 m                 | 2008 st   |                    |
|                                                                                                                                                                                       | 1985 s                 | 1993 st   |                    |
|                                                                                                                                                                                       | 1947 st                | 1950 m    |                    |
|                                                                                                                                                                                       | 1918 Sch               | 1936 Sch  |                    |
|                                                                                                                                                                                       |                        | 1925 Sch  |                    |
|                                                                                                                                                                                       |                        | 1917 Sch  |                    |
|                                                                                                                                                                                       |                        | 1911 st   |                    |
|                                                                                                                                                                                       |                        | 1905 Sch  |                    |
|                                                                                                                                                                                       |                        | 1424 ss   | $\nu(\text{CC})$   |
|                                                                                                                                                                                       |                        | 825 s     | $\nu(\text{CH})$   |
|                                                                                                                                                                                       |                        | x) 280 st | $\nu(\text{SnCl})$ |
|                                                                                                                                                                                       |                        | 164 st b  | $\nu(\text{SnM})$  |
|                                                                                                                                                                                       |                        | 159 Sch   |                    |

x) in Polyäthylen

Tab. 33: Charakteristische Banden im IR-Spektrum von  
 $\text{ClSn}[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Cp}][\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{Co}(\text{CO})_4]$  (XVIII)

| Verbindung                                                                        | IR                                 |          | Zuordnung           |
|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|----------|---------------------|
|                                                                                   | Lsg. /<br>$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | fest/KBr |                     |
|  | 2110 ss                            | 2100 s-m | $\nu(\text{CO})$    |
|                                                                                   | 2080 s                             | 2085 m   |                     |
|                                                                                   | 2025 st                            | 2050 Sch |                     |
|                                                                                   |                                    | 2038 s-m |                     |
|                                                                                   |                                    | 2024 Sch |                     |
|                                                                                   |                                    | 2010 st  |                     |
|                                                                                   | 2000 Sch                           | 1988 st  |                     |
|                                                                                   |                                    | 1973 st  |                     |
|                                                                                   | 1940 ss                            | 1933 m   |                     |
|                                                                                   | 1912 ss                            | 1891 st  |                     |
|                                                                                   |                                    | 1430 s   | $\nu(\text{CC})$    |
|                                                                                   |                                    | 865 ss   | $\gamma(\text{CH})$ |
|                                                                                   |                                    | 850 s    |                     |
|                                                                                   |                                    | 838 ss   |                     |
|                                                                                   |                                    | x) 288 m | $\nu(\text{SnCl})$  |
|                                                                                   |                                    | 198 ss   | $\nu(\text{SnMn})$  |
|                                                                                   |                                    |          | $\nu(\text{SnCr})$  |
|                                                                                   |                                    |          | $\nu(\text{SnCo})$  |

x) in Polyäthylen

Tab. 34: Charakteristische Banden im IR-Spektrum von  
 $\text{ClSn}[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Cp}][\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}][\text{Co}(\text{CO})_4]$  ( XIX )

| Verbindung                                                                                                                                                                                                          | IR                        |            | Zuordnung           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|------------|---------------------|
|                                                                                                                                                                                                                     | Lsg. /<br>$\text{CHCl}_3$ | fest/KBr   |                     |
| $  \begin{array}{c}  & \text{Cr}(\text{CO})_3\text{Cp} \\  & / \quad \backslash \\  \text{Cl} - \text{Sn} - & \text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp} \\  & \backslash \quad / \\  & \text{Co}(\text{CO})_4  \end{array}  $ | 2102 s                    | 2090 st    | $\nu(\text{CO})$    |
|                                                                                                                                                                                                                     | 2085 s                    |            |                     |
|                                                                                                                                                                                                                     | 2045 Sch                  |            |                     |
|                                                                                                                                                                                                                     | 2032 st                   | 2034 st    |                     |
|                                                                                                                                                                                                                     | 2015 st                   | 2005 sst   |                     |
|                                                                                                                                                                                                                     | 1995 Sch                  | [ 1992 Sch |                     |
|                                                                                                                                                                                                                     |                           | [ 1978 sst |                     |
|                                                                                                                                                                                                                     | 1960 ss                   | 1958 st    |                     |
|                                                                                                                                                                                                                     | 1940 ss                   |            |                     |
|                                                                                                                                                                                                                     |                           | 1922 st    |                     |
|                                                                                                                                                                                                                     | 1915 ss                   | [ 1893 st  | $\nu(\text{CC})$    |
|                                                                                                                                                                                                                     |                           | [ 1887 Sch |                     |
|                                                                                                                                                                                                                     |                           | 1426 s     |                     |
|                                                                                                                                                                                                                     |                           | 1418 ss    |                     |
|                                                                                                                                                                                                                     |                           | 868 s      | $\gamma(\text{CH})$ |
|                                                                                                                                                                                                                     |                           | 856 s-m    |                     |
|                                                                                                                                                                                                                     |                           | [ 842 s    |                     |
|                                                                                                                                                                                                                     |                           | [ 836 Sch  | $\nu(\text{SnCl})$  |
|                                                                                                                                                                                                                     |                           | x) 273 m   |                     |
|                                                                                                                                                                                                                     |                           | 200 s      |                     |
|                                                                                                                                                                                                                     |                           | 176 ss     |                     |
|                                                                                                                                                                                                                     |                           | 163 ss     | $\nu(\text{SnCo})$  |

x) in Polyäthylen

3. Kristallstruktur von  $\text{ClSn}[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2[\text{Co}(\text{CO})_4]$  (XV)

Durch Kristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petroläther bei  $-20^\circ\text{C}$  lassen sich Einkristalle von XV erhalten, mit denen eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt wurde.

Raumgruppe und Gitterkonstanten wurden aus Weißenberg- und Präzessionsaufnahmen bestimmt; die kristallographischen Daten sind in Tab. 35 zusammengefaßt.

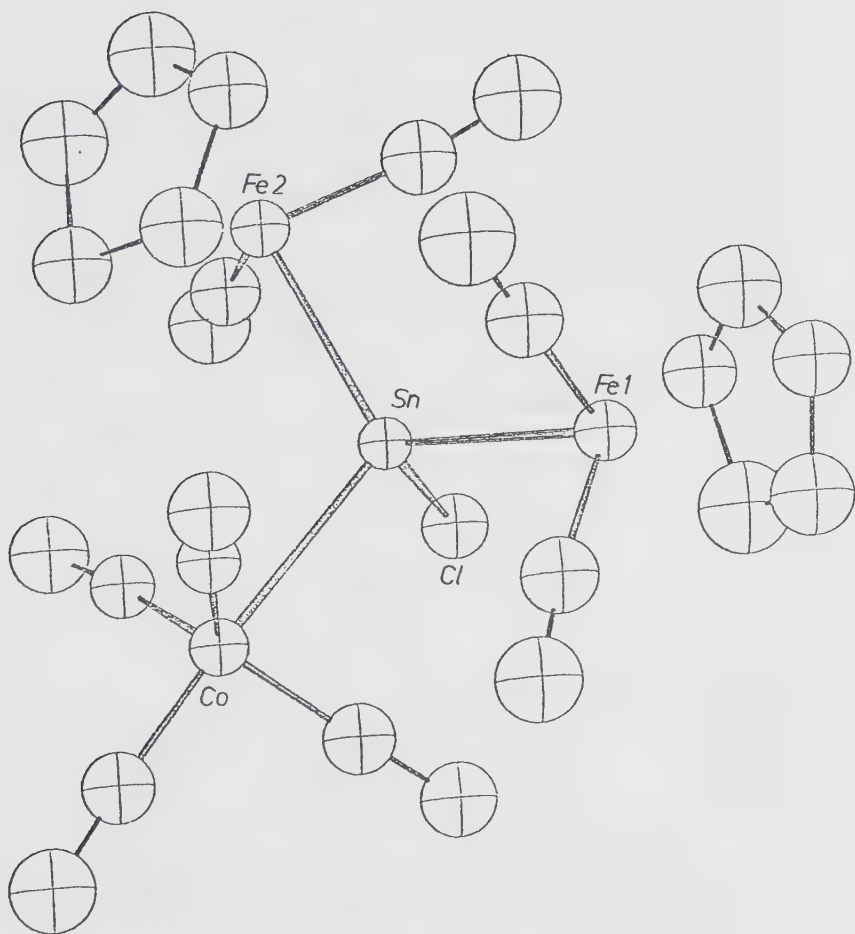
Tab. 35 : Kristallographische Daten von XV

|                      |   |                                     |
|----------------------|---|-------------------------------------|
| a                    | = | 967,8 pm                            |
| b                    | = | 1959,3 pm                           |
| c                    | = | 2337,5 pm                           |
| $\beta$              | = | $90,18_5^\circ$                     |
| Raumgruppe $P 2_1/c$ |   |                                     |
| Rel. Molekülmasse    |   | 679,03                              |
| d (gef.)             | = | $2,3 \cdot 10^3 \text{ kgm}^{-3}$   |
| d (ber.)             | = | $2,014 \cdot 10^3 \text{ kgm}^{-3}$ |

Die Ermittlung der Meßdaten erfolgte mit einem automatischen Einkristalldiffraktometer, wobei wegen der Zersetzlichkeit der Verbindung im Röntgenstrahl 3 Kristalle vermessen werden mußten. Insgesamt wurden bei einem maximalen  $\theta$ -Winkel von  $22^\circ$  10690 Reflexe gemessen. Die Strukturbestimmung erfolgte nach der "Direkten Methode" mit Hilfe des Kristallstrukturprogramms "Crystan"<sup>41)</sup>, wobei der jetzige Verfeinerungsstand einem konventionellen R-Wert von 0,15 entspricht.

41) R. Böhme, H. Burzlaff und M. Gomm, Acta Cryst. A 31, 227 (1975).

Abb. 7 : Struktur von  $\text{ClSn}[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2[\text{Co}(\text{CO})_4]$  (XV)  
( Molekül 2 )



Wie aus den Auslöschungsbedingungen folgt, kristallisiert XV in der Raumgruppe  $P 2_1/c$ . Die asymmetrische Einheit enthält 2 Moleküle, die sich geringfügig in Abständen und Winkeln unterscheiden. Eines der beiden Moleküle ist in Abb. 7 dargestellt.

Demnach ist das Sn verzerrt tetraedrisch von zwei Fe-Atomen, einem Co- und einem Cl-Atom umgeben. Abstände und Winkel dieses Sn-Übergangsmetall-Halogen-Gerüstes sind in Tab. 36 und 37 zusammengefaßt. Sn-Übergangsmetall- und Sn-Cl-Abstände ähnlicher Verbindungen sind aus Tab. 38 ersichtlich. Ein Vergleich mit der Ausgangsverbindung  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2$  zeigt, daß der Ersatz eines Cl-Atoms durch die  $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppe eine Verlängerung der Sn-Fe-Bindungen bewirkt, während der Sn-Cl-Abstand nahezu unverändert bleibt. Die Sn-Co-Bindung ist etwas länger als im  $\text{ClSn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$ .

---

Tab. 36 :      Wichtige intramolekulare Abstände in pm

|         | Molekül 1 | Molekül 2 |
|---------|-----------|-----------|
| Sn-Fe 1 | 257,8     | 257,2     |
| Sn-Fe 2 | 258,0     | 256,6     |
| Sn-Co   | 266,6     | 267,8     |
| Sn-Cl   | 245,8     | 245,2     |

Tab. 37:      Wichtige intramolekulare Winkel

|              | Molekül 1 | Molekül 2 |
|--------------|-----------|-----------|
| Cl-Sn-Co     | 96,4°     | 98,0°     |
| Cl-Sn-Fe 1   | 106,7     | 105,6     |
| Cl-Sn-Fe 2   | 106,2     | 104,4     |
| Fe 1-Sn-Fe 2 | 118,7     | 118,9     |
| Fe 1-Sn-Co   | 113,9     | 113,0     |
| Fe 2-Sn-Co   | 112,0     | 113,7     |

---

Tab. 38 : Sn-Cl- und Sn-Übergangsmetall - Bindungsabstände in  $\text{SnCl}_4$  und Chloro-(carbonylmetallato)-zinn(IV) - Verbindungen

| Verbindung                                                               | Abstand in pm |       |       |       |
|--------------------------------------------------------------------------|---------------|-------|-------|-------|
|                                                                          | Sn-Cl         | Sn-Mn | Sn-Fe | Sn-Co |
| $\text{SnCl}_4$ <sup>42)</sup>                                           | 230           |       |       |       |
| $\text{Cl}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$ <sup>43)</sup>                     | 235           | 259   |       |       |
| $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ <sup>44)</sup>          | 239           | 264   |       |       |
| $\text{ClSn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3$ <sup>45)</sup>                   | 243           | 274   |       |       |
| $\text{Cl}_3\text{SnFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ <sup>46)</sup>            | 236           |       | 247   |       |
| $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$ <sup>47)</sup> | 243           |       | 249   |       |
| $\text{ClSn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$ <sup>40)</sup>                   | 254           |       |       | 260   |

- 
- 42) L. Pauling und L.O. Brockway, J. Amer. Chem. Soc. 57, 2684 (1935)
- 43) S. Onaka, Bull. Chem. Soc. Jap. 48 (1975) 1, 319.
- 44) H. Preut, W. Wolfes und H.J. Haupt, Z. anorg. allg. Chem. 412, 121 (1975).
- 45) J.H. Thai, J.J. Flynn und F.P. Boer, Chem. Commun. 1967, 702.
- 46) P.T. Greene und R.F. Bryan, J. Chem. Soc. (A) 1970, 1696.
- 47) J.E. O'Connor und E.R. Corey, Inorg. Chem. 6, 968 (1967).

Co ist verzerrt trigonal bipyramidal mit 4 CO und Sn koordiniert. Nach dem bisherigen Stand der Berechnungen variieren die Co-C-Abstände von 172,7 bis 178,3 pm, die Co-C-O-Winkel von  $172,5^{\circ}$  bis  $178,9^{\circ}$ .

Die Anordnung am Fe ist verzerrt oktaedrisch, wobei drei Koordinationsstellen vom ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), zwei von 2 CO und eine von Sn eingenommen werden. Die Fe-C-Bindungslängen ( 170,9 - 180,4 pm ) unterscheiden sich kaum von den Co-C-Abständen. Die Fe-C-O-Winkel weichen wie die Co-C-O-Winkel von  $180^{\circ}$  ab ( 170,8 -  $178,6^{\circ}$  ). Diese Abweichungen liegen in der Größenordnung, wie sie bei allen in Tab. 38 aufgeführten Chloro-(carbonylmetallato)-zinn (IV)-Komplexen gefunden werden.

Eine genaue Angabe der C-C-Abstände in den Cyclopentadienylringen ist bisher nicht möglich. Nach bisherigen Ergebnissen liegen die Werte zwischen 128,1 und 147,4 pm. Die Abstände zwischen den Ringatomen und dem jeweiligen Fe-Atom können bisher mit 202 - 212,8 pm angegeben werden.

### III. Vergleich von Sn-Übergangsmetall-Bindungsstärken an Hand von FIR- und Massenspektren

Obwohl in der Literatur eine Vielzahl von Komplexen beschrieben ist, in denen gleiche Carbonylmetallatreste an Sn gebunden sind, sind nur wenige davon FIR- und massenspektroskopisch untersucht worden <sup>4, 11, 25, 27, 48, 49</sup>).

Von den bereits bekannten "gemischten" Chloro-(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Verbindungen fehlen entsprechende Daten völlig.

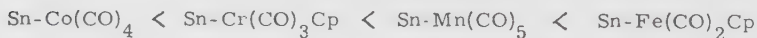
Es wurde daher versucht, die FIR- und massenspektroskopischen Befunde der in dieser Arbeit beschriebenen Dichloro-bis(carbonylmetallato)-zinn(IV)- und Chloro-tris(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Verbindungen zur Deutung von Sn-Übergangsmetall-Bindungsstärken heranzuziehen.

Bekanntermaßen läßt die bevorzugte Spaltung einer Metall-Metall-Bindung unter den besonderen energetischen Bedingungen im Massenspektrometer nicht unbedingt Rückschlüsse auf die betreffenden Bindungsstärken zu. Für exakte Aussagen wären in den vorliegenden Fällen Messungen von Ionisierungs- und Auftrittspotentialen notwendig gewesen, was allerdings aufgrund des unkontrollierten, durch thermische Effekte und Umlagerungen beeinflussten Fragmentierungsverhaltens unmöglich ist. Trotzdem gewinnen die Abspaltungen von intakten Carbonylmetallatgruppen aus den Molekülonen der Chloro-(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Komplexe in Verbindung mit den FIR-Daten an Bedeutung.

- 
- 48) D.S. Fields und M.J. Newlands, J. Organometal. Chem. 27, 213 (1971).
- 49) A. Terzis, T.C. Strekas und T.G. Spiro, Inorg. Chem. 13, 1346 (1974).

In erster Näherung kann die Lage der Frequenzen der  $\nu(\text{SnM})$ -Schwingungen ( M = Übergangsmetall ) zur Abschätzung der relativen Bindungsstärken herangezogen werden. Wie aus Tab. 39, in der neben den  $\nu(\text{SnM})$ -Valenzschwingungen auch die aus den Molekülonen abgespaltenen Carbonylmetallreste aufgeführt sind, hervorgeht, wird in vielen Fällen die Abspaltung der Carbonylmetallgruppen beobachtet, deren  $\nu(\text{SnM})$ -Frequenzen am kleinsten sind. So steht die Abspaltung des  $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Restes aus den Molekülonen der Chloro-tris(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Verbindungen VIII, IX, X, XII und XV im Einklang mit der niedrigen  $\nu(\text{SnCo})$ -Frequenz.

Bei den Komplexen XIV, XVI, XVIII und XIX werden zwei, durch Abspaltung verschiedener Carbonylmetallgruppen hervorgerufene Abbauprozesse beobachtet. So werden z. B. im Massenspektrum von  $\text{ClSn}[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  (XIV) die Ionen  $\text{ClSn}[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2^+$  und  $\text{ClSn}[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)] [\text{Mn}(\text{CO})_5]^+$  registriert, die durch Eliminierung von  $\text{Mn}(\text{CO})_5$  bzw.  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  aus dem Molekülion entstehen. Ein Vergleich der Intensitäten der beiden Ionen zeigt jedoch bemerkenswerterweise, daß das durch  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Abspaltung gebildete Fragment wesentlich intensiver ist. In Übereinstimmung damit beobachtet man im FIR-Spektrum von XIV die  $\nu(\text{SnMn})$ -Bande bei niedrigen Wellenzahlen als die  $\nu(\text{SnFe})$ -Valenzschwingungen. Zu ähnlichen Ergebnissen führt ein Vergleich der FIR- und Massenspektren von XVI, XVIII und XIX. Nach Tab. 39 können die relativen Sn-Übergangsmetall-Bindungsstärken folgendermaßen eingeordnet werden:



Diese Ergebnisse werden durch die Röntgenstrukturanalyse von XV gestützt, die zeigt, daß in diesem Molekül der Sn-Fe-Abstand kürzer ist als die Sn-Co-Bindung. Die relativ geringe Stärke der Sn-Co-Bindung äußert

sich im übrigen auch im thermischen Verhalten von I und XV. So konnten beim Erhitzen auf  $125^{\circ}\text{C}$  bzw.  $80^{\circ}\text{C}$  die Dichlorokomplexe  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$  und  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2$  IR-spektroskopisch nachgewiesen werden, was nur durch Umlagerungsreaktionen unter Spaltung der Sn-Co-Bindung zu erklären ist.

**Tab. 39 :** Frequenzlage der Sn-Übergangsmetallschwingungen  
und aus den Molekülonen abgespaltene Carbonyl-  
metallatgruppen

| Verb.<br>Tab. 1 | Metall-<br>Kombin.                                                                         | $\nu(\text{SnM})$                                            | abgespaltene<br>Gruppe            |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| I               | $\begin{array}{c} \text{Mn} \\ \diagup \\ \text{Sn} \\ \diagdown \\ \text{Co} \end{array}$ |                                                              | -                                 |
| II              | $\begin{array}{c} \text{Mn} \\ \diagup \\ \text{Sn} \\ \diagdown \\ \text{Co} \end{array}$ | $\nu(\text{SnMn})$ $\nu(\text{SnCo})$                        | -                                 |
| III             | $\begin{array}{c} \text{Fe} \\ \diagup \\ \text{Sn} \\ \diagdown \\ \text{Co} \end{array}$ | $\nu(\text{SnMn})$ $\nu(\text{SnCo})$                        | -                                 |
| IV              | $\begin{array}{c} \text{Fe} \\ \diagup \\ \text{Sn} \\ \diagdown \\ \text{Fe} \end{array}$ | $\nu(\text{SnFe})$ $\nu(\text{SnCo})$                        | -                                 |
| V               | $\begin{array}{c} \text{Fe} \\ \diagup \\ \text{Sn} \\ \diagdown \\ \text{Fe} \end{array}$ | $\nu(\text{SnFe})^{\text{xx}}$ $\nu(\text{SnFe})^{\text{x}}$ | -                                 |
| VI              | $\begin{array}{c} \text{Cr} \\ \diagup \\ \text{Sn} \\ \diagdown \\ \text{Mn} \end{array}$ | $\nu(\text{SnFe})^{\text{xx}}$                               | $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Cp}$ |
| VII             | $\begin{array}{c} \text{Cr} \\ \diagup \\ \text{Sn} \\ \diagdown \\ \text{Fe} \end{array}$ | $\nu(\text{SnMn})$ $\nu(\text{SnCr})$                        | $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Cp}$ |

x) aus der  $\text{Sn-Fe}(\text{CO})_3\text{NO}$ -Bindung  
xx) aus der  $\text{Sn-Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ -Bindung

150  $\text{cm}^{-1}$

Fortsetzung Tab. 39 :

| Verb.<br>Tab. 15 | Metall-<br>Kombin.                                                                        | $\nu(\text{SnM})$                                                                      | abgespaltene<br>Gruppe                                        |
|------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| VIII             | $\begin{array}{l} \text{Mn} \\ \text{Sn} \text{ --- } \text{Mn} \\ \text{Co} \end{array}$ |                                                                                        | $\text{Co}(\text{CO})_4$                                      |
| IX               | $\begin{array}{l} \text{Re} \\ \text{Sn} \text{ --- } \text{Re} \\ \text{Co} \end{array}$ | $\nu(\text{SnMn}) \nu(\text{SnMn}) \nu(\text{SnCo})$                                   | $\text{Co}(\text{CO})_4$                                      |
| X                | $\begin{array}{l} \text{Mn} \\ \text{Sn} \text{ --- } \text{Co} \\ \text{Co} \end{array}$ | $\nu(\text{SnRe}) \nu(\text{SnRe}) \nu(\text{SnCo})$                                   | $\text{Co}(\text{CO})_4$                                      |
| XI               | $\begin{array}{l} \text{Mn} \\ \text{Sn} \text{ --- } \text{Co} \\ \text{Co} \end{array}$ | $\nu(\text{SnMn}) \nu(\text{SnCo}) \nu(\text{SnCo})$                                   | -                                                             |
| XII              | $\begin{array}{l} \text{Fe} \\ \text{Sn} \text{ --- } \text{Co} \\ \text{Co} \end{array}$ | $\nu(\text{SnMn}) \nu(\text{SnCo}) \nu(\text{SnCo})$                                   | $\text{Co}(\text{CO})_4$                                      |
| XIII             | $\begin{array}{l} \text{Fe} \\ \text{Sn} \text{ --- } \text{Fe} \\ \text{Fe} \end{array}$ | $\nu(\text{SnFe}) \nu(\text{SnCo}) \nu(\text{SnCo})$                                   | -                                                             |
| XIV              | $\begin{array}{l} \text{Fe} \\ \text{Sn} \text{ --- } \text{Fe} \\ \text{Mn} \end{array}$ | $\nu(\text{SnFe})^{\text{x}} \nu(\text{SnFe})^{\text{xx}} \nu(\text{SnFe})^{\text{x}}$ | $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$<br>$\text{Mn}(\text{CO})_5$ |
| XV               | $\begin{array}{l} \text{Fe} \\ \text{Sn} \text{ --- } \text{Fe} \\ \text{Co} \end{array}$ | $\nu(\text{SnFe}) \nu(\text{SnFe}) \nu(\text{SnMn})$                                   | $\text{Co}(\text{CO})_4$                                      |

x) aus der  $\text{Sn-Fe}(\text{CO})_3\text{NO}$ -Bindung  
 xx) aus der  $\text{Sn-Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ -Bindung

Fortsetzung Tab. 39:

| Verb.<br>Tab. 15 | Metall-<br>Kombin. | $\nu(\text{SnM})$ | abgespaltene<br>Gruppe                                                             |
|------------------|--------------------|-------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| XVI              |                    |                   | $\text{Co}(\text{CO})_3\text{PEt}_2\text{Ph}$<br>$\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ |
| XVII             |                    |                   |                                                                                    |
| XVIII            |                    |                   | $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Cp}$<br>$\text{Co}(\text{CO})_4$                      |
| XIX              |                    |                   | $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Cp}$<br>$\text{Co}(\text{CO})_4$                      |

$\nu(\text{SnFe})$  200       $\nu(\text{SnCr})$   $\nu(\text{SnCo})$  150  $\text{cm}^{-1}$

## EXPERIMENTELLER TEIL

### Arbeitsmethodik

Sämtliche Versuche werden unter sorgfältigem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit ausgeführt. Als Schutzgas wird  $N_2$  verwendet, der mit  $CrSO_4$ -Lösung nachgereinigt und mit conc.  $H_2SO_4$ , festem KOH und  $P_4O_{10}$  getrocknet wird.

C, H und N werden durch Mikroelementaranalyse, Cl nach Schöniger bestimmt <sup>50)</sup>. Zur Analyse der Metalle schließt man mit conc.  $HNO_3$  oder mit  $NaOH/H_2O_2$  auf. In IX und XVIII wird Co durch Atomabsorption bzw. komplexometrisch, Re und Mo colorimetrisch bestimmt <sup>51, 52)</sup>. Bei allen anderen Komplexen wird das Sn als  $SnO_2$  gefällt und ausgewogen. Nach der Trennung der Übergangsmetalle wird der Cr-Wert jodometrisch, die Werte für Mn, Fe und Co komplexometrisch ermittelt. Die Analysenergebnisse konnten z.T. durch Aktivierungsanalyse kontrolliert werden.

Die IR-Spektren der beschriebenen Verbindungen werden mit Beckman IR-7- bzw. IR-12-Doppelstrahl-Infrarot-Spektrometern, die FIR-Spektren mit einem Polytec Fourierspektralphotometer FIR 30 A und die Massenspektren mit einem Varian CH-5 Massenspektrometer aufgenommen. Die relativen Molekülmassen werden osmometrisch mit einem Mechrolab Osmometer 301 A ermittelt.

---

50) W. Schöniger, Mikrochim. Akta 1956, 869.

51) E. N. Pollock und L. P. Zopatti, Anal. Chim. Acta 32, 418 (1965).

52) J. Adamiec, Z. anal. Chem. 235, 268 (1968).

Die Ausgangsverbindungen  $\text{Cl}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$ <sup>3)</sup>,  $\text{Cl}_3\text{SnMn}(\text{CO})_4\text{PEt}_2\text{Ph}$ <sup>4)</sup>,  
 $\text{Cl}_3\text{SnFe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ <sup>15)</sup>,  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ <sup>18)</sup>,  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Re}(\text{CO})_5]_2$ <sup>18)</sup>,  
 $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2$ <sup>15)</sup>,  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2$ <sup>21)</sup>,  
 $\text{TlCr}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ <sup>35)</sup>,  $\text{Tl}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3$ <sup>37)</sup>,  $\text{TlFe}(\text{CO})_3\text{NO}$ <sup>36)</sup>,  
 $\text{TlFe}(\text{CO})_4\text{CN}$ <sup>36)</sup> und  $\text{TlCo}(\text{CO})_4$ <sup>33)</sup> werden nach Literaturmethoden  
dargestellt.

I) Darstellung der neuen Dichloro-bis(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Verbindungen ( Tab. 1 )

Bei allen Umsetzungen läßt man eine Lösung von 1 mmol des betreffenden Tl-Komplexes (  $\text{TlCr(CO)}_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ ,  $\text{TlFe(CO)}_3\text{NO}$ ,  $\text{TlFe(CO)}_4\text{CN}$ ,  $\text{TlCo(CO)}_4$  ) in 25 ml THF bei Raumtemperatur unter starkem Rühren zu einer Lösung von 1 mmol der jeweiligen Trichloro-(carbonylmetallato)-zinn(IV) -Verbindung (  $\text{Cl}_3\text{SnMn(CO)}_5$ ,  $\text{Cl}_3\text{SnMn(CO)}_4\text{PEt}_2\text{Ph}$ ,  $\text{Cl}_3\text{SnFe(CO)}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  ) in 25 ml THF zutropfen. Bei den Reaktionen mit  $\text{TlCr(CO)}_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  muß unter weitestgehendem Ausschluß von Licht gearbeitet werden. Nach ca. 30 Minuten zieht man das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Hochvakuum ab, extrahiert den Rückstand mit 10 ml Benzol, filtriert und engt bis zur beginnenden Kristallisation ein. Nach Zugabe von 100 ml Petroläther und Kühlung auf  $-20^\circ\text{C}$  kristallisieren die gelb bis orange gefärbten Verbindungen aus. Nach dem Abfiltrieren wird mit wenig Petroläther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 80 - 90 %.

Die rel. Molekülmassen und Analysen sind in Tab. 40 zusammengefaßt.

Tab. 40 : . Rel. Molekülmassen und Analysen der Dichloro-  
bis(carbonylmetallato)zinn(IV) - Verbindungen

| Verbindungen                                                                                                                                                                                                                                                  | Rel. Mol.-<br>masse<br>(gef. ber.) | Analyse<br>gef. (ber.)                                                                                                |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| I<br>$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Mn(CO)}_5 \\ \diagdown \quad / \\ \text{Sn} \\ / \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Co(CO)}_4 \end{array}$                                                                                                 | 520<br>(556)                       | C : 19,55 (19,44); Cl: 12,35 (12,76);<br>Sn : 20,91 (21,34); Mn: 10,03 (9,89);<br>Co: 10,42 (10,06);                  |
| II<br>$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Mn(CO)}_4\text{L} \\ \diagdown \quad / \\ \text{Sn} \\ / \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Co(CO)}_4 \end{array}$<br>L = P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) | 630<br>(694)                       | C : 31,19 (31,15); H: 2,07 (2,16);<br>Cl : 10,00 (10,22); Sn: 16,74 (17,12);<br>Mn: 7,46 (7,93); Co: 8,72 (8,50);     |
| III<br>$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Fe(CO)}_2(\text{C}_5\text{H}_5) \\ \diagdown \quad / \\ \text{Sn} \\ / \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Co(CO)}_4 \end{array}$                                                                         | 560<br>(537)                       | C : 24,90 (24,56); H: 0,94 (0,93);<br>Cl : 13,00 (13,19); Sn: 22,66 (22,09);<br>Fe: 10,73 (10,39); Co: 10,52 (10,97); |
| IV<br>$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Fe(CO)}_2(\text{C}_5\text{H}_5) \\ \diagdown \quad / \\ \text{Sn} \\ / \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Fe(CO)}_3\text{NO} \end{array}$                                                                 | 565<br>(536)                       | C : 22,51 (22,38); H: 0,93 (0,93);<br>N : 1,87 (2,62); Cl: 12,90 (13,22);<br>Sn : 22,75 (22,14); Fe: 20,54 (20,84);   |
| V<br>$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Fe(CO)}_2(\text{C}_5\text{H}_5) \\ \diagdown \quad / \\ \text{Sn} \\ / \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{NCFe(CO)}_4 \end{array}$                                                                         | 600<br>(568)                       | C : 25,28 (25,70); H: 1,18 (0,89);<br>N : 2,31 (2,49); Cl: 12,34 (12,65);<br>Sn : 21,83 (21,18); Fe: 19,65 (19,93);   |
| VI<br>$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cr(CO)}_3(\text{C}_5\text{H}_5) \\ \diagdown \quad / \\ \text{Sn} \\ / \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Mn(CO)}_5 \end{array}$                                                                          | 650<br>(560)                       | C : 26,17 (26,64); H: 0,80 (0,85);<br>Cl : 11,63 (12,09); Sn: 20,68 (20,22);<br>Cr: 8,78 (8,88); Mn: 9,65 (9,39);     |
| VII<br>$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cr(CO)}_3(\text{C}_5\text{H}_5) \\ \diagdown \quad / \\ \text{Sn} \\ / \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Fe(CO)}_2(\text{C}_5\text{H}_5) \end{array}$                                                   | 600<br>(585)                       | C : 31,56 (31,72); H: 1,83 (1,76);<br>Cl : 12,10 (12,49); Sn: 21,35 (20,92);<br>Cr: 9,21 (9,16); Fe: 10,13 (9,84).    |

## II) Darstellung der neuen Chloro-tris(carbonylmetallato)-zinn(IV)- Verbindungen ( Tab. 15 )

Zur Darstellung von XVI läßt man unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur eine Lösung von 1 mmol  $\text{Ti}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3$  in 25 ml THF unter starkem Rühren zu einer Lösung von 1 mmol  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2$  in 25 ml THF zutropfen. Nach ca. 30 Minuten zieht man das Lösungsmittel im Hochvakuum ab und sublimiert das entstandene  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  unter mäßigem Erwärmen aus dem Reaktionsgemisch. Den Rückstand extrahiert man mit 25 ml Methanol, filtriert und engt bis zur Trockene ein. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petroläther bei  $-20^\circ\text{C}$  erhält man XIV als rotbraune, luftstabile Kristalle. Ausbeute 50 %.

Zur Darstellung von XVI läßt man zu einer Lösung von 1 mmol  $\text{ClSn}[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2$  [Co(CO)<sub>4</sub>] (XV) in 25 ml Benzol eine Lösung von 1 mmol  $\text{PEt}_2\text{Ph}$  in 25 ml Benzol zutropfen. Nach beendeter Reaktion wird noch eine Stunde gerührt, die Lösung auf etwa 5 ml eingengt und 50 ml Petroläther zugegeben. Die als rotes Öl anfallende Verbindung XVI wird erst nach längerem Rühren mit Petroläther fest. Durch Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther erhält man XVI als dunkelrote, luftstabile Kristalle. Ausbeute 70 %.

Sämtliche übrigen Komplexe erhält man durch Umsetzung der Trichloro-(carbonylmetallato)-zinn(IV)- Verbindungen  $\text{Cl}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Cl}_3\text{SnMn}(\text{CO})_4\text{PEt}_2\text{Ph}$  und  $\text{Cl}_3\text{SnFe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  bzw. der Dichlorobis(carbonylmetallato)-zinn(IV)- Komplexe  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Re}(\text{CO})_5]_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)][\text{Mn}(\text{CO})_5]$  und  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)][\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$  mit 2 bzw. 1 Mol  $\text{TiFe}(\text{CO})_3\text{NO}$  bzw.  $\text{TiCo}(\text{CO})_4$ .

Hierbei wird zu einer Lösung von 1 mmol des Zinn(IV)- Komplexes in 25 ml THF bei Raumtemperatur eine Lösung der entsprechenden Menge der Tl(I)- Verbindung in 25 ml THF unter starkem Rühren zugetropft. Bei der Darstellung von XVIII und XIX muß dabei unter Lichtausschluß gearbeitet werden. Nach ca. 10 Minuten wird das Lösungsmittel im Hochvakuum eingedampft und der Rückstand mit 10 ml Benzol oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Man filtriert vom  $\text{TlCl}$  ab, engt bis zur beginnenden Kristallisation ein und gibt 50 ml Petroläther zu. Beim Abkühlen auf  $-20^\circ\text{C}$  kristallisieren die Verbindungen aus. Die in festem Zustand luftstabilen Komplexe sind bis auf IX, das orange gefärbt ist, tiefrot. Ausbeuten 80-100 %.

Die rel. Molekülmassen und Analysen sind in Tab. 41 zusammengefaßt.

Tab. 41 : Rel. Molekülmassen und Analysen der Chloro-tris  
(carbonylmetallato)-zinn(IV) - Verbindungen (Tab. 15)

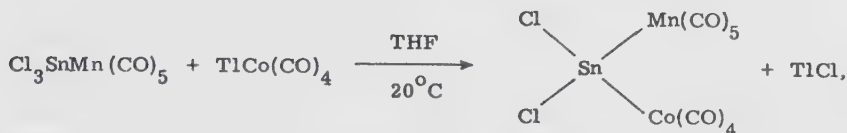
| Verbindungen                                                                                                                                                  | Rel.<br>Mol.-<br>masse<br>gef.<br>(ber.) | Analysen<br>gef. (ber.)                                                                                           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| VIII $\text{Cl-Sn} \begin{cases} \text{Mn(CO)}_5 \\ \text{Co(CO)}_4 \end{cases}$                                                                              | 770<br>(715)                             | C : 23,75 (23,50); Cl: 4,89 (4,96);<br>Sn : 16,40 (16,60); Mn: 15,12 (15,37);<br>Co: 8,05 (8,24);                 |
| IX $\text{Cl-Sn} \begin{cases} \text{Re(CO)}_5 \\ \text{Co(CO)}_4 \end{cases}$                                                                                | 1050<br>(977)                            | C : 17,47 (17,19); Cl: 3,13 (3,62);<br>Re: 36,48 (32,19); Co: 5,92 (6,93);                                        |
| X $\text{Cl-Sn} \begin{cases} \text{Mn(CO)}_5 \\ \text{Co(CO)}_4 \end{cases}$                                                                                 | 650<br>(691)                             | C : 23,10 (22,58); Cl: 5,43 (5,13);<br>Sn : 16,90 (17,17); Mn: 2,20 (7,95);<br>Co: 16,93 (17,06);                 |
| XI $\text{Cl-Sn} \begin{cases} \text{Mn(CO)}_4\text{L} \\ \text{Co(CO)}_4 \end{cases}$<br>$\text{L} = \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ | 850<br>(829)                             | C : 31,53 (31,81); H: 1,87 (1,81);<br>Cl : 3,92 (4,28); Sn: 13,83 (14,31);<br>Mn: 6,47 (6,63); Co: 13,92 (14,22); |
| XII $\text{Cl-Sn} \begin{cases} \text{Fe(CO)}_2(\text{C}_5\text{H}_5) \\ \text{Co(CO)}_4 \end{cases}$                                                         | 710<br>(673)                             | C : 26,86 (26,75); H: 0,82 (0,74);<br>Cl : 5,23 (5,27); Sn: 17,90 (17,64);<br>Fe: 8,41 (8,30); Co: 17,38 (17,52); |
| XIII $\text{Cl-Sn} \begin{cases} \text{Fe(CO)}_2(\text{C}_5\text{H}_5) \\ \text{Fe(CO)}_3\text{NO} \end{cases}$                                               | 824<br>(671)                             | C : 23,14 (23,26); H: 0,83 (0,74);<br>N : 3,39 (4,17); Cl: 4,80 (5,28);<br>Sn : 18,18 (17,70); Fe: 24,63 (24,98); |
| XIV $\text{Cl-Sn} \begin{cases} \text{Fe(CO)}_2(\text{C}_5\text{H}_5) \\ \text{Mn(CO)}_5 \end{cases}$                                                         | 680<br>(703)                             | C : 32,44 (32,15); H: 1,63 (1,42);<br>Cl : 5,41 (5,04); Sn: 17,43 (16,89);<br>Fe: 16,30 (15,89); Mn: 7,61 (7,82); |

Forts. von Tab. 41 :

| Verbindungen                                                                                                                                                                                                        | Rel.<br>Mol.-<br>masse<br>gef.<br>(ber.) | Analysen<br>gef. (ber.)                                                                                                             |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| XV Cl-Sn- $\begin{array}{l} \text{Fe(CO)}_2(\text{C}_5\text{H}_5) \\ \text{Fe(CO)}_2(\text{C}_5\text{H}_5) \\ \text{Co(CO)}_4 \end{array}$                                                                          | 680<br>(679)                             | C : 32,06 (31,82); H: 1,41 (1,47);<br>Cl : 4,97 (5,22); Sn: 17,51 (17,49);<br>Fe: 16,40 (16,45); Co: 8,45 (8,68);                   |
| XVI Cl-Sn- $\begin{array}{l} \text{Fe(CO)}_2(\text{C}_5\text{H}_5) \\ \text{Fe(CO)}_2(\text{C}_5\text{H}_5) \\ \text{Co(CO)}_3\text{L} \end{array}$<br>L = $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ | 850<br>(817)                             | C : 39,34 (39,67); H: 2,85 (3,06);<br>Cl : 3,84 (4,34); Sn: 14,97 (14,53);<br>Fe: 13,18 (13,67); Co: 7,87 (7,22);                   |
| XVII Cl-Sn- $\begin{array}{l} \text{Mo(CO)}_3(\text{C}_5\text{H}_5) \\ \text{Mo(CO)}_3(\text{C}_5\text{H}_5) \\ \text{Co(CO)}_4 \end{array}$                                                                        | 880<br>(815)                             | C : 29,78 (29,45); H: 1,42 (1,23);<br>Cl : 4,00 (4,35); Co: 7,65 (7,23);<br>Mo: 22,93 (23,54);                                      |
| XVIII Cl-Sn- $\begin{array}{l} \text{Cr(CO)}_3(\text{C}_5\text{H}_5) \\ \text{Mn(CO)}_5 \\ \text{Co(CO)}_4 \end{array}$                                                                                             | 700<br>(721)                             | C : 28,77 (28,29); H: 0,71 (0,69);<br>Cl : 4,63 (4,92); Sn: 16,93 (16,46);<br>Cr: 7,47 (7,21); Mn: 7,10 (7,62);<br>Co: 7,94 (8,17); |
| XIX Cl-Sn- $\begin{array}{l} \text{Cr(CO)}_3(\text{C}_5\text{H}_5) \\ \text{Fe(CO)}_2(\text{C}_5\text{H}_5) \\ \text{Co(CO)}_4 \end{array}$                                                                         | 650<br>(703)                             | C : 31,91 (32,43); H: 1,29 (1,42);<br>Cl : 4,83 (5,04); Sn: 16,32 (16,88);<br>Cr: 7,10 (7,39); Fe: 8,21 (7,94);<br>Co: 7,83 (8,38). |

## ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Reaktion von Trichloro-(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Verbindungen mit Tl(I)-carbonylmetallaten entstehen z. B. gemäß,



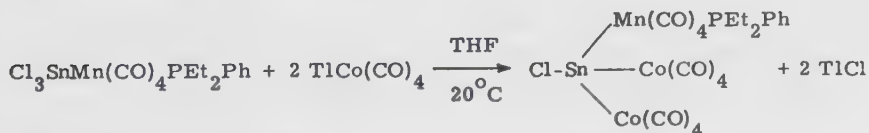
Dichloro-bis (carbonylmetallato)-zinn(IV)- Komplexe mit



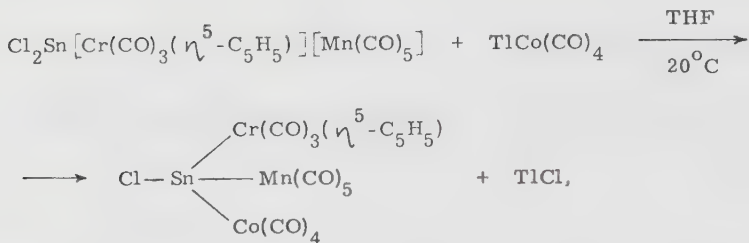
Bindungen, in denen zwei verschiedene Übergangsmetalle an das zentrale Sn-Atom gebunden sind.

Auf ähnlichem Wege lassen sich auch Verbindungen darstellen, die außer der  $\text{Fe(CO)}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Gruppe noch einen  $\text{Fe(CO)}_3\text{NO}$ -Rest bzw. einen über den Stickstoff der CN-Gruppe an das Sn koordinierten  $\text{Fe(CO)}_4\text{CN}$ -Rest enthalten.

Chloro-tris (carbonylmetallato)-zinn(IV)- Komplexe, in denen zwei oder drei verschiedene Übergangsmetalle an das Sn gebunden sind, können im Sinne der beiden Gleichungen,

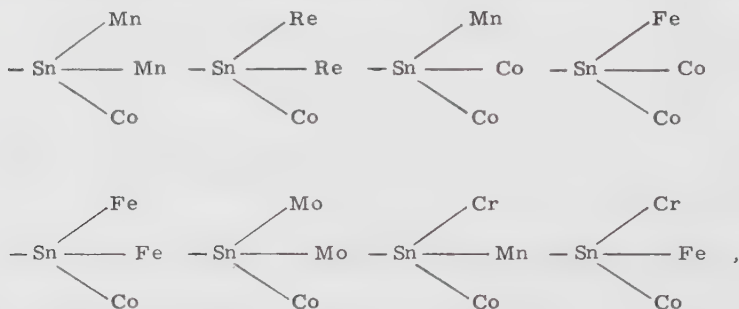


bzw.



zugänglich gemacht werden.

Auf diesen beiden Reaktionswegen werden Verbindungen mit den folgenden Sn-Übergangsmetall-Gerüsten erhalten,



wobei die Carbonylmetallatreste  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Re}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Co}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PEt}_2\text{Ph}$ ,  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  oder  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  an das zentrale Sn-Atom koordiniert sind.

Bei sämtlichen Reaktionen handelt es sich um gezielte Synthesen, die wegen der Schwerlöslichkeit des  $\text{TlCl}$  in THF nur mit  $\text{Tl(I)}$ -, nicht jedoch mit den betreffenden Alkali-carbonylmetallaten möglich sind.

Die unterschiedliche Reaktivität der an das Sn gebundenen Carbonyl-

metallatreste gegenüber  $\pi$ -Akzeptorliganden läßt sich am Beispiel des  $\text{ClSn}[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2[\text{Co}(\text{CO})_4]$  nachweisen. So reagiert diese Verbindung mit  $\text{PEt}_2\text{Ph}$  unter ausschließlicher CO-Substitution an der  $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppe zu  $\text{ClSn}[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PEt}_2\text{Ph}]$ .

Die neuen Dichloro-bis(carbonylmetallato)-zinn(IV)- und Chloro-tris(carbonylmetallato)-zinn(IV)- Komplexe werden an Hand ihrer Analysen und rel. Molekülmassen sowie ihrer Massen- und Schwingungsspektren charakterisiert. Durch Vergleich von FIR- und massenspektroskopischen Daten wird versucht, die relative Stärke von Sn-Übergangsmetall-Bindungen abzuschätzen.

Die aufgrund spektroskopischer Befunde postulierten Strukturen konnten am Beispiel des  $\text{ClSn}[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2[\text{Co}(\text{CO})_4]$  durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden, die zeigt, daß das zentrale Sn-Atom verzerrt tetraedrisch von einem Cl-Atom, zwei  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Resten sowie einer  $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppe umgeben ist.

---

## LEBENS LAUF

Klaus Hermann G ö r t i n g

geboren am 6. April 1947 in Bayreuth als Sohn des Sparkassen-  
angestellten Gustav Görting und seiner Ehefrau Babette, geb. Scherm.

Schul Ausbildung und Studium:

1953 - 1957 Volksschule in Bayreuth

1957 - 1966 Oberrealschule in Bayreuth; Reifezeugnis vom  
19. Juli 1966.

Seit dem Wintersemester 1966/1967 Studium der Chemie an der  
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

Diplomchemikervorprüfung am 10. November 1969,

Diplomchemikerhauptexamen am 1. August 1973;

Diplomarbeit von Juli 1972 bis Juli 1973:

"Darstellung und Eigenschaften neuer Chloro-tris(carbonylmetallato)-  
zinn(IV)-Verbindungen."

Vom 1. Juli 1972 bis 31. Mai 1974 studentische bzw. wissenschaft-  
liche Hilfskraft, seit dem 1. Juni 1974 Verwalter der Dienstgeschäfte  
eines wissenschaftlichen Assistenten am Institut für Anorganische  
Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg.

---



## **Offsetdruck-Fotodruck**

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990